



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO NA GRANULAÇÃO DE SUPER SIMPLES EM TAMBOR ROTATIVO

Uberlândia - MG
2012



Universidade Federal de Uberlândia
Faculdade de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO NA GRANULAÇÃO DE SUPER SIMPLES EM TAMBOR ROTATIVO

Rafaella da Fonseca Rodrigues

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

R696i Rodrigues, Rafaella da Fonseca, 1981-
2012 Influência das condições de processo na granulação de super
 simples em tambor rotativo / Rafaella da Fonseca Rodrigues. - 2012.
 114 f. : il.
 Orientador: Marcos Antônio de Souza Barrozo.
 Coorientador: Carlos Henrique Ataíde.

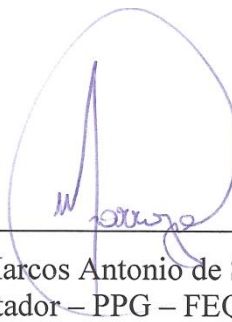
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adubos e fertilizantes - Teses. Granulação - Teses. 3. Fosfato - Teses. I. Barrozo, Marcos Antônio de Souza. II. Ataíde, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

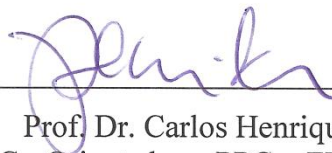
CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO DE RAFAELLA DA FONSECA RODRIGUES, SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 13 DE ABRIL DE 2012.

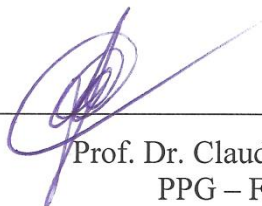
BANCA EXAMINADORA:



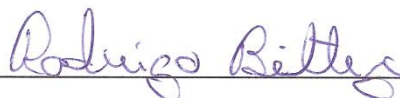
Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
Orientador – PPG – FEQUI/UFU



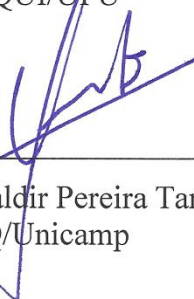
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Co-Orientador – PPG – FEQUI/UFU



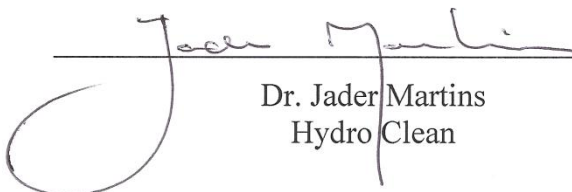
Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
PPG – FEQUI/UFU



Prof. Dr. Rodrigo Béttega
FEQUI/UFU



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto
FEQ/Unicamp



Dr. Jader Martins
Hydro Clean

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao Sérgio Leite, pela paciência, dedicação e companheirismo.

Pelas respostas às minhas dúvidas sem fim...

Sem a sua colaboração, este trabalho e o grande aprendizado que tive não seriam possíveis. Muito Obrigada!!!

Ao José Luiz Cardoso, pela contribuição técnica precisa e valiosa nos momentos solicitados.

Juliana Oliveira, muito obrigada pela grande ajuda nos experimentos e análises.

Professor Fran Sérgio e Marcelo Nascimento, obrigada por contribuírem para o enriquecimento deste trabalho.

Professor Marcos, obrigada pela paciência e por entender minhas limitações de tempo. Obrigada por instigar curiosidades e me fazer buscar respostas, pois, foi tentando respondê-las, que descobri um outro universo que existe na granulação.

"Qualquer caminho é apenas um caminho e não constitui insulto algum – para si mesmo ou para os outros – abandoná-lo quando assim ordena o seu coração. (...) Olhe cada caminho com cuidado e atenção. Tente-o tantas vezes quantas julgar necessárias... Então, faça a si mesmo e apenas a si mesmo uma pergunta: possui esse caminho um coração? Em caso afirmativo, o caminho é bom. Caso contrário, esse caminho não possui importância alguma".

Carlos Castañeda, The Teachings of Don Juan.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 – Breve Histórico da Granulação de Fertilizantes.....	7
2.2 – Mecanismos de formação de partículas.....	10
2.2.1 – A saturação de poros.....	10
2.2.2 – A formação de grânulos.....	12
2.2.3 – O limite de formação de grânulos	15
2.2.4 – O núcleo de coalescência.....	17
2.2.5 – Nucleação	20
2.2.6 – Coalescência dos grânulos.....	21
2.2.7 – Atrito e Quebra	26
2.2.8 – Crescimento em camadas	27
2.2.9 – Consolidação de Grãos	29
2.3 – Principais Variáveis que Influenciam na Granulação	31
2.3.1 – Consolidação de Grãos	31
2.3.1.1 – Distribuição de tamanho e forma das partículas primárias.....	31
2.3.2 – Características do Fluido Ligante	33
2.3.2.1 – Efeito da viscosidade e da tensão superficial do fluido ligante.....	33
2.3.2.2 – Efeito do ângulo de contato do fluido ligante com a superfície sólida.....	37
2.3.3 – Condições de Processo	37
2.3.3.1 – Efeito da Rotação do Tambor Granulador.....	37
2.3.3.2 – Efeito da carga do granulador.....	40
2.3.3.3 – Efeito do tempo de granulação	40

2.3.3.4 – Efeito da Fase Líquida	41
2.3.3.5 – Efeito da Forma de Adição do Ligante	48
2.3.3.6 – Efeito da distribuição dos sais e da secagem na Dureza dos Grânulos.....	49
2.4 – Zona de Granulação.....	51
2.5 – Técnicas de Otimização	53
2.5.1 – Método da Programação Quadrática Sequencial (SQR).....	54
CAPÍTULO 3.....	55
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	55
3.1 – Unidade Experimental.....	55
3.1.1 – Tambor Granulador.....	55
3.1.2 – Suprimento de vapor	56
3.1.3 – Suprimento de água ácida	57
3.2 – Descrição dos Experimentos	57
3.3 – Materiais	59
3.3.1 – Super Simples Pó	59
3.3.2 – Reciclo	60
3.4 – Definições para Cálculo	60
3.4.2 – Cálculo da Fase Líquida.....	61
3.4.3 – Cálculo da Porcentagem da Velocidade Crítica de Rotação do Tambor	61
3.5 – Planejamentos Experimentais.....	62
3.5.1 – Planejamento 01	62
3.5.2 – Planejamento 02	64
3.5.3 – Planejamento 03	65
3.6 – Análises Físicas e Químicas.....	67
3.7 – Análises por Imagens.....	68
3.7.1 – Lupa	68
3.7.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
3.7.3 – Análise Óptica de Partículas	69
3.8 – Técnica de Otimização.....	70
3.8.1 – Otimização do Planejamento 01	70
CAPÍTULO 4.....	71
RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 – Planejamento 01	71
4.1.1 – Dureza	72
4.1.2 – Eficiência de Granulação	87

4.1.3 – Características Físicas.....	91
4.1.4 – Otimizações – Estudos de caso.....	95
4.1.4.1 – Estudo de caso 01: Máxima Dureza com Eficiência Livre	95
4.1.4.2 – Estudo de caso 02: Máxima Eficiência com Dureza Livre	97
4.1.4.3 – Estudo de caso 03: Máxima Dureza com 48 % < Eficiência < 52 %	98
4.1.4.4 – Estudo de caso 04: Máxima Eficiência com 2,5 kgf < Dureza < 3,5 kgf	99
4.2 – Planejamento 02.....	100
4.2.1 – Dureza.....	101
4.2.2 – Eficiência de Granulação.....	115
4.3 – Planejamento 03.....	118
4.3.1 – Dureza.....	119
4.3.2 – Eficiência de Granulação.....	129
4.3.3 – Fator de Granulação.....	134
CAPÍTULO 5.....	139
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	139
5.1 – Conclusões.....	139
5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
APÊNDICES	151
APÊNDICE A	153
Variáveis e Resultados	153
APÊNDICE B.....	161
Fotos das alíquotas dos experimentos.....	161
B.1 – Planejamento 01	161
B.2 – Planejamento 03.....	166
APÊNDICE C	169
Análises de imagens do Planejamento 01 – MEV e EDS	169
APÊNDICE D	181

Análise de distribuição granulométrica do SSP pó e Distribuição Granulométrica dos Granulados do Planejamento 03.....	181
ANEXOS	185
ANEXO A	187
TVA (<i>Tennessee Valley Authority</i>)	187
ANEXO B.....	191
O Fluxo de Spray Adimensional	191

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Panorama da população mundial e estimativa de crescimento para as próximas décadas. Adaptado de FAO (2009).....	1
Figura 2.1 – Ilustração dos Macronutrientes Primários e Secundários e Micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas.	7
Figura 2.2 – Estágios de saturação dos grânulos. Adaptado de Hapgood (2000).	10
Figura 2.3 – Modificação da estrutura e forças envolvidas durante o crescimento do grânulo, de acordo com a taxa de saturação do sistema através de diferentes mecanismos: (a) poros preenchidos pela adição de mais ligante e (b) poros reduzidos pela compactação do grânulo. Adaptado de Hapgood et al (2006).....	11
Figura 2.4 – Processo de aglomeração de duas partículas conforme o critério de Stokes. Adaptado de Hapgood et al (2006).....	13
Figura 2.5 – Nucleação por Distribuição (a) e Nucleação por Imersão (b).....	21
Figura 2.6 – Crescimento por Aglomeração devido à deformação plástica e coalescência. A deformação plástica ocorre, quando a tensão de colisão de impacto (<i>collision impact stress</i>) (σ_i) excede a tensão de deformação plástica (<i>plastic deformation yield stress</i>) (σ_y). A deformação plástica aumenta a área de contato entre os grãos. Se há ligante o suficiente na zona de contato, a coalescência ocorrerá.....	23
Figura 2.7 – Os dois mecanismos principais de crescimento de grânulos são: o crescimento constante (a) e a indução (b). O mecanismo predominante irá depender da taxa de formação das partículas. Adaptado de Iveson e Litster (1998).....	25
Figura 2.8 – Efeito da deformação das partículas na formação de pontes (Adaptado de Adetayo, 1993).	25
Figura 2.9 – O Atrito e a Quebra dos grânulos são funções da tensão aplicada e de propriedades das partículas como: tortuosidade, forma e defeitos internos ou superficiais. (a) Com o impacto uma única partícula tende a quebrar ou a se decompor totalmente, dependendo do material que é formada e da tensão de	

impacto à que foi submetida. (b) Em interações com muitas partículas, a abrasão pode ocorrer simultaneamente ou em paralelo com a quebra.	26
Figura 2.10 – Esquema do mecanismo de consolidação e camada na presença de finos, proposto por Wildeboer et al (2005). Adaptado de Hapgood (2000).	30
Figura 2.11 – Efeito da viscosidade no grau de granulação de sais de fertilizantes (Adaptado de Walker et al., 2000 e Adetayo et al., 1995).	34
Figura 2.12 – Comportamento do leito de partículas com o Número de Froude. Adaptado de Forster et. al (2005).	38
Figura 2.13 – Zona de Granulação em função da temperatura de granulação e umidade. Fonte: Kiiski (2011)	52
Figura 3.1 – Foto do tambor granulador.	55
Figura 3.2 – Correspondência entre a frequência (em Hertz) do inversor de frequência do motor e da rotação do tambor-granulador.	56
Figura 3.3 – Esquema geral mostrando as etapas principais dos experimentos.	59
Figura 4.1 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Fase Líquida (X2) e % de enchimento do tambor (X4) e demais variáveis no nível central.	74
Figura 4.2 – Grânulos típicos formados com baixos enchimentos: e baixa fase líquida (a - Experimento 01) e alta fase líquida (b - Experimento 03). A aglomeração é preponderante quando o enchimento do tambor é aumentado (c e d). Para altos enchimentos e baixa fase líquida o mecanismo de formação é misto, com poucos poros (c - Experimento 13), enquanto que, aumentando-se a fase líquida com enchimentos altos, os poros se tornam um pouco maiores e em maior número (d - Experimento 15).....	75
Figura 4.3 – Variação da água livre do produto granulado na saída do granulador de acordo com a rotação do tambor e da porcentagem de enchimento utilizada nas granulações e demais variáveis no nível central.	77
Figura 4.4 – Variação da umidade do produto final em função da fase líquida adicionada e o enchimento do tambor e demais variáveis no nível central.....	77

- Figura 4.5 – Grãos formados nas mesmas condições de processo, com exceção da porcentagem de rotação crítica: (a) 38% da velocidade crítica (Experimento 25) e (b) 44% da velocidade de rotação crítica (Experimento 18). 78
- Figura 4.6 – Alto tempo e baixo enchimento Exp05 e Exp 06 (a) baixa rotação (b) alta rotação: com baixo enchimento, mesmo com tempo alto e velocidade de rotação altas, a tendência é que os grãos sejam menos compactados..... 79
- Figura 4.7 – Alto tempo e alto enchimento Exp13 e Exp 14 (a) baixa rotação (b) alta rotação: ambos apresentam anel externo, porém, a alta rotação gerou grânulos com menos poros e melhor cimentação..... 79
- Figura 4.8 – Baixo tempo e alto enchimento Exp09 e Exp 10 (a) baixa rotação (b) alta rotação: grânulos com bastante reação e bem compactados, porém, levemente mais cimentados com alta rotação 80
- Figura 4.9 – Baixo tempo e baixo enchimento Exp01 e Exp 02. (a) baixa rotação (b) alta rotação: o aumento da rotação levou à anéis externos mais espessos. 80
- Figura 4.10 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis tempo de granulação (X3) e % de enchimento do tambor (X4) e demais variáveis no nível central..... 82
- Figura 4.11 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis porcentagem da velocidade crítica (X1) com a porcentagem de enchimento do tambor (X4) e demais variáveis no nível central..... 83
- Figura 4.12 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis porcentagem da velocidade crítica (X1) com o tempo de granulação (X3) e demais variáveis no nível central. 85
- Figura 4.13 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis porcentagem da velocidade crítica (X1) com a Fase Líquida de granulação (X2) e demais variáveis no nível central. 86
- Figura 4.14 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Fase Líquida (X2) com o tempo de granulação (X3) e demais variáveis no nível central. 87
- Figura 4.15 – (a) Exp 01: 4 min de granulação e 450 de FL. (b) Exp 03: 4 min de granulação e 500 de FL. (c) Exp. 07: 8 min de granulação e 500 de FL. Para o mesmo tempo de granulação, o aumento da FL aumentou o volume de poros.

Para a mesma FL o aumento do tempo de granulação melhorou a compactação e consequentemente, reduziu os poros internos do grão.	87
Figura 4.16 – Valor residual (valor observado – valor calculado) pelo valor predito.	89
Figura 4.17 – Superfície de resposta da eficiência de granulação com as variáveis % da velocidade crítica (X1) e Fase Líquida (X2).	90
Figura 4.18 – Superfície de resposta da eficiência de granulação com as variáveis Tempo de Granulação (X3) e enchimento do tambor (X4).	91
Figura 4.19 – Comparação entre os resultados de eficiência de granulação por peneiras e por análise de imagens e suas respectivas áreas específicas de superfície (cm^2/cm^3).	92
Figura 4.20 – Comportamento da eficiência de granulação com a relação L/G e a rotação do tambor.	93
Figura 4.21 – Influência da Rotação do Tambor (X1) e da Fase Líquida (X2) na esfericidade dos grãos.	94
Figura 4.22 – Valores preditos e resíduos para a Regressão da resposta de dureza do Planejamento 03.	102
Figura 4.23 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Taxa de Reciclo (X2).	103
Figura 4.24 – Grânulos típicos formados no Exp. 09 (a), com anel externo delgado e menor cimentação e Exp. 10 (b), com maior cimentação e anel externo espesso.	104
Figura 4.25 – MEV e EDS de grânulo típico, representando o Experimento 09.	105
Figura 4.26 – Pelota típica do Experimento 09 e microanálises feitas por EDS de seções e pontos mensurando a composição química básica de formações características.	106
Figura 4.27 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Óxido utilizado na granulação (X3).	108
Figura 4.28 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Taxa de Reciclo (X2) e Quantidade de Óxido utilizada na granulação (X3), vista por dois ângulos (a) e (b).	109

Figura 4.29 – Foto com lupa de grânulo típico obtido no Experimento 12 (a) e MEV de sessão polida de pelotas do Experimento 12 (b).....	109
Figura 4.30 – Grânulo típico formado no Experimento 13: vazios internos e sulcos concêntricos, diferenças de cores indicam segregação composicional.	110
Figura 4.31 – Lupa de sessões de grânulos típicas do Experimento 13, com dosagem de óxido de 1,8 kg/t (a) e 14 (b), com dosagem de óxido correspondendo à 30 kg/t.	111
Figura 4.32 – Foto tirada com lupa de seção interna típica de grânulos do Experimento 05: observa-se grande aglomeração de partículas pequenas.....	111
Figura 4.33 – MEV de grânulo do Experimento 05 mostrando grande quantidade de poros, e mecanismos de formação típica por aglomerados (coalescência).	112
Figura 4.34 – Mapeamento da composição da superfície polida de interior de grânulo típico do Experimento 05, mostrando dispersão das composições de elementos no interior da seção avaliada.	113
Figura 4.35 – Grãos típicos do Exp. 04, com baixíssima dosagem de óxido (a), alta acidez do SSP pó (b) e alta taxa de reciclo (c).....	114
Figura 4.36 – Valores preditos e resíduos para a Regressão da resposta Eficiência de Granulação.....	115
Figura 4.37 – Superfície de resposta da Eficiência de Granulação com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Quantidade de Óxido utilizada na granulação (X3).	116
Figura 4.38 – Observa-se um aumento da eficiência de granulação com o aumento da dosagem de óxido.	117
Figura 4.39 – Superfície de resposta da Eficiência de Granulação com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Taxa de Reciclo (X2).	118
Figura 4.40 – Valores preditos e resíduos para a Regressão da resposta de dureza.	120
Figura 4.41 – Superfície de resposta da dureza dos grânulos em função do tempo de granulação e da taxa de reciclo utilizada nas granulações.....	121
Figura 4.42 – Foto com lupa (a) e MEV (b) de grãos típicos do Exp 01, exemplificando granulação com baixa taxa de reciclo e tempo de granulação baixo: muitos poros, baixa compactação e irregularidades na superfície.....	121

Figura 4.43 – Foto de MEV de grão típico do Exp 01, exemplificando granulação com baixa taxa de reciclo e tempo de granulação baixo: muitos sulcos e poros e irregularidades na superfície.	122
Figura 4.44 – Exp 01: taxa de reciclo de 0,3 e tempo de granulação de 4 min e 24 s: grãos com forma irregular e muitos poros.	122
Figura 4.45 – Fotos de grânulos do Exp 10: superfície externa lisa (a) e interior formado por aglomeração e muitos poros e sulcos (b). No Exp 15, a formação interna é mais densa e a cimentação melhor (c e d).	124
Figura 4.46 – MEV e microanálises por EDS de grânulo típico do Exp 10: taxa de reciclo 2:1, tempo de granulação de 6 min e 42 s e velocidade de rotação do tambor de 38% vc.	124
Figura 4.47 – MEV de grânulo típico do Exp 10, indicando grande quantidade de poros e sulcos, diferenças de cores significando heterogeneidade de composição química e aglomeração típica de grânulos de vários tamanhos distintos. Na borda, é possível observar grande quantidade de aglomerados com grandes espaços intersticiais.	125
Figura 4.48 – Superfície de resposta da dureza dos grânulos em função da taxa de reciclo e rotação do tambor.	126
Figura 4.49 – Superfície de resposta da dureza dos grânulos em função do tempo de granulação e velocidade de rotação do tambor.	127
Figura 4.50 – Foto com lupa de grãos típicos do experimento 12: observa-se boa reação interna com poucos poros (a) e superfície externa irregular, indicando coalescência.	127
Figura 4.51 – MEV e microanálise por EDS de grão típico obtido na granulação do Exp 12 Observa-se alta compactação, com pouquíssimos poros, boa cimentação e variações de cores, indicando diferenças de composição no interior do grão. A cor cinza escuro, refere-se, predominantemente, à fosfatos de alumínio, com mesclas de composição também de fosfatos de magnésio. Enquanto que, as zonas de coloração mais claras são formadas predominantemente sulfato de cálcio.	128

Figura 4.52 –MEV e microanálise por EDS de grão típico obtido na granulação do Exp 12 Observa-se alta compactação, boa cimentação e variações de cores, indicando diferenças de composição no interior do grão. A borda mais externa, cinza escuro, é composta predominantemente de fosfato de alumínio (SP2), a borda mais interna (SP3) de cor clara, é composta por fosfato de alumínio e magnésio, em menores proporções, e, predominantemente de sulfato de cálcio.	129
Figura 4.53 – Análise de resíduos mostrando o residual (valor predito – valor observado) e o valor predito para a resposta Eficiência de Granulação do Planejamento 03.	130
Figura 4.54 – Superfície de resposta da eficiência de granulação em função do tempo de granulação (X3) e taxa de reciclo (X1).....	131
Figura 4.55 – Exemplo da influência da taxa de reciclo na eficiência da granulação: (a) Reciclo de 0,3 no Exp.07 e (b) 1,8 no Exp 08.	132
Figura 4.56 – Exemplo da influência da velocidade de rotação na eficiência da granulação para baixas taxas de reciclo.....	132
Figura 4.57 – Exemplo da influência da velocidade de rotação na eficiência da granulação para altas taxas de reciclo.....	133
Figura 4.58 – Superfície de resposta da eficiência de granulação em função da rotação do tambor granulador (X2) e porcentagem da velocidade crítica (%).....	133
Figura 4.59 – D50 alimentação e respectivos Fator de Granulação dos experimentos do Planejamento 03.....	136
Figura B.1 – Alíquotas dos experimentos 01 a 06 do Planejamento 02.....	161
Figura B.2 – Alíquotas dos experimentos 07 a 12 do Planejamento 02.....	162
Figura B.3 – Alíquotas dos experimentos 13 a 18 do Planejamento 02.....	163
Figura B.4 – Alíquotas dos experimentos 19 a 24 do Planejamento 02.....	164
Figura B.5 – Alíquotas dos experimentos 25 e 26 do Planejamento 02.....	165
Figura B.6 – Alíquotas dos experimentos 01 a 06 do Planejamento 04.....	166
Figura B.7 – Alíquotas dos experimentos 07 a 12 do Planejamento 04.....	167

Figura B.8 – Alíquotas dos experimentos 13 a 16 do Planejamento 04.	168
Figura C.1 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 01.	169
Figura C.2 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas – Experimento 01.	170
Figura C.3 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Exp01.	171
Figura C.4 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 03.	171
Figura C.5 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Experimento 03.	172
Figura C.6 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Experimento 03.	173
Figura C.7 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 13.	174
Figura C.8 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp13.	174
Figura C.9 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp13.	175
Figura C.10 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 15.	175
Figura C.11 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp15.	176
Figura C.12 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp15.	177
Figura C.13 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 25.	178
Figura C.14 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp25.	178
Figura C.15 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp25.	179

Figura C.16 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Experimento 25.....	180
Figura D.1 – Resultado da distribuição granulométrica de super simples pó obtido por difração a laser. Página 1 de resultados do <i>software</i> CILAS.....	181
Figura D.2 – Resultado da distribuição granulométrica de super simples pó obtido por difração a laser. Página 2 de resultados do <i>software</i> CILAS.....	182
Figura D.3 – Distribuição de tamanho de partículas segundo o modelo RRB para Reciclo e experimentos 01, 02, 03, 04, 05, 06 e 08.	183
Figura D.4 – Distribuição de tamanho de partículas segundo o modelo RRB para os experimentos 10 a 16.	184
Figura ANA.1 – Localização dos <i>spargers</i> para o granulador TVA, Hicks et al. (1978).	188
Figura ANB.1 - Mapa para Nucleação proposto por Hapgood et al (2006). Para a nucleação ideal, ou seja, por Indução, são necessárias: baixos valores de ψ_a e baixos t_c . No regime de Dispersão uma ou nenhuma destas condições são satisfeitas, e, para uma boa distribuição do ligante é necessário grande agitação mecânica no granulador.....	193

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais mecanismos de formação de formulações comerciais e suas respectivas durezas, testadas pelo IFDC. Fonte: <i>Fertilizer Manual</i> (1998).....	28
Tabela 2.2 – Fatores empíricos da TVA para cálculo da fase líquida da granulação.	42
Tabela 2.3 – Solubilidade de fertilizantes em água em diferentes temperaturas.	44
Tabela 2.4 – Reações e suas respectivas entalpias de reação. Fonte Manual de Recomendações: Conservação de Energia na Indústria de Fertilizantes (1985).	45
Tabela 3.1 – Relação entre vazão de água ácida e rotação da bomba peristáltica	57
Tabela 3.2 – Distribuição granulométrica do reciclo utilizado nas granulações em bancada.....	60
Tabela 3.3 – Variáveis avaliadas e características dos Planejamentos realizados utilizando-se a técnica do Planejamento Composto Central (PCC) e regressão múltipla.	62
Tabela 3.4 – Matriz de Experimentos do Planejamento 01 adimensional construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 04 variáveis independentes e 02 réplicas no centro.....	63
Tabela 3.5 – Planejamento 01.	64
Tabela 3.6 – Matriz de Experimentos do Planejamento 02 adimensional construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 03 variáveis independentes e 02 réplicas no centro.....	65
Tabela 3.7 – Planejamento 02.	65
Tabela 3.8 – Matriz de Experimentos do Planejamento 03 adimensional construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 03 variáveis independentes e 02 réplicas no centro.....	66
Tabela 3.9 – Planejamento 03.	67

Tabela 4.1 – Valores numéricos das variáveis em cada um dos 26 experimentos do Planejamento 01.....	72
Tabela 4.2 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta dureza do produto final.....	73
Tabela 4.3 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta eficiência de granulação.	88
Tabela 4.4 – Condições das variáveis X1, X2, X3 e X4, para maximização da dureza dos grãos e com eficiência de granulação livre.....	96
Tabela 4.5 – Maior dureza e suas respectivas eficiência de granulação e condições das variáveis estudadas.	96
Tabela 4.6 – Condições das variáveis X1, X2, X3 e X4, para maximização da eficiência de granulação e com dureza livre.	97
Tabela 4.7 – Maximização da dureza e eficiência de granulação entre 48 e 52%. Para cada eficiência, foi considerada a maior dureza encontrada na otimização e suas respectivas condições operacionais (X1, X2, X3 e X4).	98
Tabela 4.8 – Maximização da eficiência de granulação com dureza entre 2,5 kgf – 3,5 kgf.....	100
Tabela 4.9 – Valores numéricos das variáveis em cada um dos 16 experimentos do Planejamento 03.....	101
Tabela 4.10 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta dureza do produto final.....	102
Tabela 4.11 – Resultado da Regressão Múltipla feita no Statistica® onde são mostradas as variáveis que interferem na Eficiência de Granulação.	115
Tabela 4.12 – Valores numéricos das variáveis em cada um dos 16 experimentos do Planejamento 03.....	119
Tabela 4.13 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta dureza do produto final.....	120
Tabela 4.14 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta eficiência de granulação do Planejamento 03.....	130

Tabela 4.15 –Condições das variáveis, eficiência de granulação, D50 e Fator de Granulação dos experimentos do Planejamento 03.	135
Tabela A.1 – Variáveis e Resultados do Planejamento 01, experimentos 01 a 09.	153
Tabela A.2 – Variáveis e Resultados do Planejamento 01, experimentos 10 a 18.	154
Tabela A.3 – Variáveis e Resultados do Planejamento 01, experimentos 19 a 26.	155
Tabela A.4 – Variáveis e Resultados do Planejamento 02, experimentos 01 a 08.	156
Tabela A.5 – Variáveis e Resultados do Planejamento 02, experimentos 09 a 16.	157
Tabela A.6 – Variáveis e Resultados do Planejamento 03, experimentos 01 a 08.	158
Tabela A.7 – Variáveis e Resultados do Planejamento 03, experimentos 09 a 16.	159
Tabela ANA.1 – Recomendação de <i>layout</i> de granulador da TVA para granulação de fertilizantes em tambor rotativo.	187

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{A}$	Área pela qual as partículas passam na zona do <i>spray</i> por tempo (zona de adição de líquidos), $M^0L^2T^{-1}$
A_p	Área projetada, $M^0L^2T^0$
b_1	Matriz da Equação (4.1), $M^0L^0T^0$
B_1	Matriz da Equação (4.1), $M^0L^0T^0$
b_2	Matriz da Equação (4.2), $M^0L^0T^0$
B_2	Matriz da Equação (4.2), $M^0L^0T^0$
C	Constante de proporcionalidade, $M^0L^0T^0$
C	Fração mássica de material seco contida no ligante, $M^0L^0T^0$
D	Diâmetro do tambor rotativo, $M^0L^1T^0$
D_{i+1}	Percentual de volume de partículas analisadas na faixa $i+1$, $M^0L^0T^0$
D_i	Percentual de volume de partículas analisadas na faixa i , $M^0L^0T^0$
d_{i+1}	Diâmetro das partículas na faixa $i+1$, $M^0L^1T^0$
d_i	Diâmetro das partículas na faixa i , $M^0L^1T^0$
$d_{alimentação}$	Diâmetro da partícula de SSP pó (partícula primária), $M^0L^1T^0$
d_d	Diâmetro da gota do <i>spray</i> , $M^0L^1T^0$
De	Número de deformação, $M^0L^0T^0$
$d_{granulado}$	Diâmetro do grânulo formado, $M^0L^1T^0$
d_p	Diâmetro da partícula, $M^0L^1T^0$
E	Coeficiente de restituição das partículas, $M^0L^0T^0$
F	Força de uma ponte líquida, $M^1L^1T^{-2}$
Fc	Fator de correção de NaOH 0,1 N, $M^0L^0T^0$
Fr	Número adimensional de Froude, $M^0L^0T^0$
G	Aceleração da gravidade, $M^0L^1T^{-2}$
H	Espessura da camada de fluido ligante, $M^0L^1T^0$
i	Classe de tamanho de partículas, $M^0L^0T^0$
h_a	Rugosidade dos grânulos, $M^0L^1T^0$
M	Porcentagem em massa de água no grânulo, %
m_a	Massa da amostra, $M^1L^0T^0$
m_d	Massa da amostra seca, $M^1L^0T^0$

m_w	Massa da amostra molhada, $M^1L^0T^0$
n	Número da classe do tamanho das partículas, $M^0L^0T^0$
N	Velocidade de rotação crítica, $M^0L^1T^{-1}$
N_0	Número de partículas no início da granulação, $M^0L^0T^0$
R	Diâmetro do tambor, $M^0L^1T^0$
R	Tamanho médio das partículas no tempo de granulação t , $M^0L^1T^0$
$\bar{r}$	Tamanho do grânulo, $M^0L^1T^0$
r_0	Tamanho médio das partículas no início da granulação, $M^0L^1T^0$
r_d	Raio da gota circular, $M^0L^1T^0$...
R_{poro}	Raio efetivo do poro, considerando poro cilíndrico, $M^0L^1T^0$
S	Solubilidade do sal de fertilizante formado em água, $M^0L^0T^0$
S	Grau de saturação do líquido no grânulo, $M^0L^0T^0$
$SPHT$	Esfericidade, $M^0L^1T^0$
St_{def}	Número de Stokes de deformação e quebra, $M^0L^0T^0$
St_v	Número de Stokes, $M^0L^0T^0$
St_v^*	Número de Stokes crítico, $M^0L^0T^0$
S_v	Área de superfície, $M^0L^{-1}T^0$
T	Tempo de granulação, $M^0L^0T^1$
t_1	Tempo requerido para se equilibrar o tamanho granulométrico no regime não inercial da granulação, $M^0L^0T^1$
t_c	Tempo de circulação (tempo que uma porção de partículas sólidas leva para retornar à zona do <i>spray</i> , $M^0L^0T^1$
t_p	Tempo de penetração da gota do <i>spray</i> , $M^0L^0T^1$
U	Velocidade do grânulo na colisão, $M^0L^1T^{-1}$
U_p	Circunferência da área projetada, $M^0L^1T^0$
$\dot{V}$	Taxa volumétrica do <i>spray</i> , $M^0L^3T^{-1}$
V_0	Volume da gota, $M^0L^3T^0$
V_2	Volume gasto na segunda titulação, $M^0L^3T^0$
X	Matriz das variáveis codificadas X_1 , X_2 , X_3 e X_4 , $M^0L^0T^0$
X_n	Variável adimensional n , $M^0L^0T^0$
X_1	Variável rotação do tambor codificada, $M^0L^0T^0$
X_2	Variável fase líquida codificada, $M^0L^0T^0$
X_3	Variável tempo de granulação codificada, $M^0L^0T^0$

X_4	Variável enchimento do tambor codificada, $M^0L^0T^0$
Y_g	Dinâmica de tensão do grânulo, $M^0L^{-1}T^{-2}$

Símbolos gregos

α	Constante numérica, $M^0L^0T^0$
γ	Tensão de superfície do líquido, $M^1L^0T^{-2}$
γ_{LV}	Tensão da superfície líquido-vapor, $M^1L^0T^{-2}$
δ_n	Variável dimensional n , cujas dimensões dependem da variável
$\delta(máx)$	Máximo valor da variável dimensional, considerando os Planejamentos 01, 02 e 03, cujas dimensões dependem da variável
$\delta(min)$	Mínimo valor da variável dimensional, considerando os Planejamentos 01, 02 e 03, cujas dimensões dependem da variável
ε	Superfície do poro, $M^0L^1T^0$
θ	Ângulo de contato sólido-líquido, °
κ	Elemento que indica qual mecanismo prevalecerá em uma granulação (Benes e Dortmund, 1991), $M^0L^0T^0$
μ	Viscosidade do fluido ligante, $M^1L^{-1}T^{-1}$
ρ_f	Densidade do fertilizante sólido, $M^1L^{-3}T^0$
ρ_g	Densidade do grânulo, $M^1L^{-3}T^0$
ρ_l	Densidade do líquido, $M^1L^{-3}T^0$
ρ_s	Densidade real da partícula medida com picnômetro a gás, $M^1L^{-3}T^0$
Σ	Resistência média de grânulos molhados, $M^0L^0T^0$
σ_i	Tensão de colisão de impacto, $M^1L^{-1}T^{-2}$
σ_y	Tensão de deformação plástica, $M^1L^{-1}T^{-2}$
τ_b	Tensão de corte, $M^1L^{-1}T^{-2}$
τ_p	Tempo de penetração da gota adimensional, $M^0L^0T^0$
φ	Fator de forma (relação entre a área de superfície da partícula medida e a de uma esfera de igual volume), $M^0L^0T^0$
ϕ	Diâmetro da partícula, $M^0L^1T^0$
X	Fração de espaços na própria partícula, $M^0L^0T^0$
Ψ	Ângulo do preenchimento do líquido, que depende do volume da ponte, °

Ω Velocidade de rotação, $M^0 L^1 T^{-1}$

RESUMO

O Processo de Granulação é utilizado em inúmeros ramos de indústrias, por diferentes razões que vão desde aspectos ambientais, como redução de pós em suspensão em ambientes de trabalho, melhoria de fluidez e escoamento de produtos, até o controle de tempos de absorção de ativos. Com o aumento da população mundial e a necessidade cada vez maior de produção de alimentos, e, considerando a escassez de terras cultiváveis no planeta terra: apenas 24% das terras do mundo são consideradas cultiváveis, 27% são adequadas apenas para pastagens e 47% da superfície da terra é considerada improdutiva, ou não propícia a atividades agrícolas (Fertilizer Manual), o aumento da produção de alimentos deverá ocorrer, necessariamente pelo aumento de produtividade, que só poderá ser atingido através do suprimento dos nutrientes essenciais para a planta, ou seja, através de adubação via fertilizantes. Os fertilizantes são ativos minerais não renováveis, e, portanto, sua produção deverá ser baseada em sustentabilidade. Assim sendo, maximizar a eficiência na produção de fertilizantes é um processo desejável e imprescindível para aumentar a vida útil de reservas. Obter um produto de alta qualidade, com menores custos de produção, são exigências do mercado atual. Tendo em vista a importância da produção de fertilizantes no âmbito da alimentação mundial das gerações atuais e futuras, a principal proposta deste trabalho foi a de encontrar as condições de processo que levassem às melhores condições de eficiência de granulação e dureza de produtos granulados, fatores críticos que impactam nos custos operacionais e qualidade do produto final. Foram realizadas granulações em bancada, utilizando super simples pó oriundo de acidulações de rocha ígnea originada em Araxá, nestes experimentos foram avaliadas as variáveis: tempo de granulação, enchimento do tambor, taxa de reciclo, fase líquida, dosagem de neutralizante, velocidade de rotação do tambor e acidez do super simples pó (SSP pó). Os experimentos foram feitos utilizando-se a técnica do Planejamento Composto Central (PCC) e os dados foram analisados através de regressão múltipla. Foram realizadas otimizações para avaliação das condições de processo nas quais foram atingidas as respostas mínimas esperadas para dureza e eficiência de granulação, em um dos planejamentos estudados, assim como uma otimização multiresposta considerando todos os experimentos. Utilizando-se análises de microscópio (lupa) e MEV, alguns fenômenos físicos foram utilizados para explicar o comportamento das variáveis e suas influências nas respostas avaliadas. As variáveis escolhidas influenciaram significativamente o comportamento da granulação, mecanismos de formação de partícula e qualidade do produto final. Observou-se que as condições de processo que propiciaram as melhores eficiências de granulação não foram as mesmas que levaram às melhores resistências físicas do produto granulado, sendo necessário, portanto, trabalhar com condições intermediárias, que satisfaziam as condições de especificação destes produtos, mas não maximizavam estas respostas. Os resultados sugerem grandes interações entre as variáveis, possibilitando a escolha de diferentes condições de processo, dependendo da característica desejada do produto e das possibilidades e flexibilidade do processo. Taxas de reciclo em torno de 1:1, com rotações de aproximadamente 38% v.c., tempos de granulação de 4 – 5 min, enchimentos do tambor de cerca de 11%, acidez do SSP pó entre 9 e 10%, aliados à baixas fase líquida, mostraram ser uma boa opção de trabalho.

Palavras-chave: Fertilizantes, Granulação em Tambor, Fosfato Super Simples, Condições de Processo.

ABSTRACT

Granulation or enlargement of particle size plays an important role in industry for many reasons, such as improving the flowability of powders, reduction of environmental impact and ease to handle. In the fertilizer industry, the granulation can promote slower and more efficient absorption of the nutrients by the plants. The demand for agricultural production is increasing quickly because of the world's population is growing fast and the Planet has a scarce agriculture resources. Only 24% of the world lands are farmable, 27% can be used just for pastures and 47% of superficies are considered unproductive. Besides of that, to respond of those demands for food will, the world needs to develop new ways to produce more in less land. So, fertilizers have a fundamental importance to the world in order to feed all these people. Fertilizers are mineral actives non renewable and their production must be based on sustainability, this way an granulation production with low costs, high quality and maximum efficiency could increase service life of the reserves. Considering the main importance of Fertilizer in the world's food production and the criticism of this subject by new generations, the main purpose of this work was found the best conditions in granulation process to reach best granulation efficiency and hardness of particles. Granulation efficiency is an important response of the process since it determines production plant productivity, throughput, and, consequently, the size of industrial equipment, as well as the process and product quality conditions. Both of these characteristics are critical in costs and quality of fertilizers. The granulation's experiments were performed using ordinary super phosphate from igneous Araxá rock and the evaluated variables were rotation speed, liquid phase, granulation time, fill level of the drum granulator, recycle rate, single super phosphate acidity and dosage of neutralizing. Central Composite Design (CCD) was used to choose the experimental conditions. The correlation between data and process variables was established using Multiple Regression. Images analyses made from microscopic and SEM (**scanning electron microscope**) with EDX, energy dispersive x-ray detector were used to explain the behavior of process granulation, the mechanism of granule's formation and quality of granules. The results showed that the best efficiency and the best mechanical proprieties were found in different process conditions. The responses, efficiency of granulation and hardness of the product were found to be greatly dependent on the variable studies. Recycle rate about 1:1, drum's rotation of 38% cs (critical speed), granulation time around 4-5 min, filling of drum about 11%, super phosphate acidity about 9 – 10% and small liquid phases showed to be a good condition of work.

Keywords: Fertilizer, Single Super Phosphate, Drum Granulation, Process Condition.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) estima que será necessário o crescimento da produção mundial de alimentos em 70% até o ano de 2050, devido à previsão de aumento da população mundial em 2,3 bilhões de pessoas, de 2009 até 2050 (Figura 1.1). Segundo esta mesma fonte, a produção anual de cereais terá que aumentar de 2,1 bilhões de toneladas por ano para 3,1 bilhões e a oferta de carne terá de ser elevada de 200 milhões para 470 milhões de toneladas, neste mesmo período (FAO, 2009). Neste cenário, para que haja um aumento efetivo de produtividade na agricultura, considerando a limitação das terras cultiváveis, a utilização de fertilizantes torna-se uma premissa básica. Levando-se em consideração que o fertilizante é obtido através de um recurso mineral finito, e que a rocha fosfática (apatita) é a única fonte significativa de fósforo utilizada na fabricação de fertilizantes fosfatados a otimização e eficiência do seu processo de produção torna-se um fator crítico.

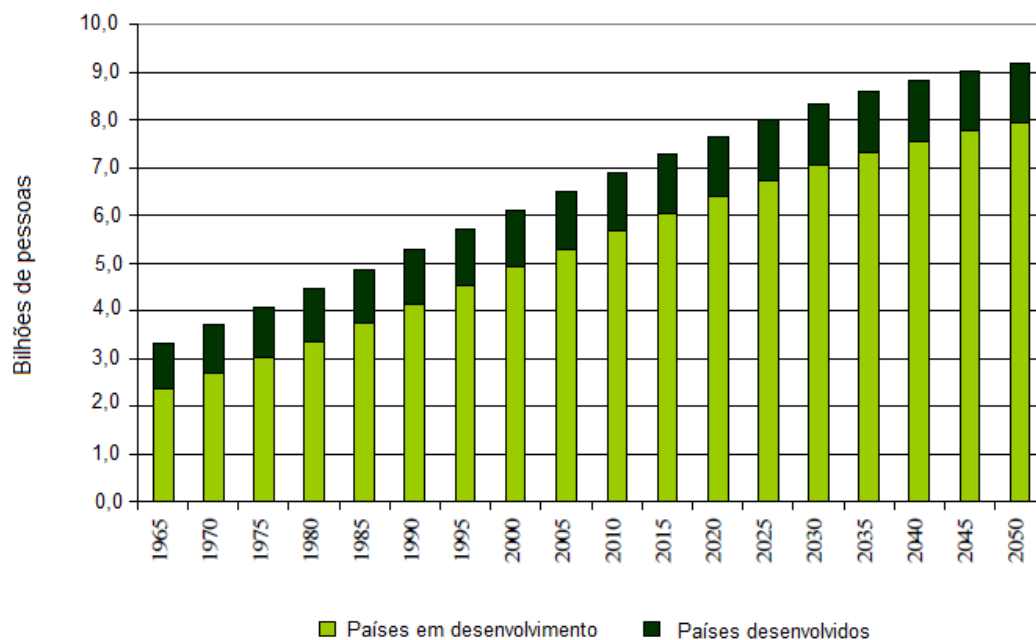


Figura 1.1 – Panorama da população mundial e estimativa de crescimento para as próximas décadas. Adaptado de FAO (2009).

Quando, para suprir a necessidade do solo, é necessário utilizar diferentes nutrientes, com grande variedade de características físicas e químicas, como por exemplo, SSP recém produzido com alta acidez, sulfato de amônia úmido e em forma de agulhas e cloreto de potássio grosso e quebradiço, torna-se praticamente impossível aplicar estes componentes de forma homogênea, ou nas relações adequadas. Assim a granulação, secagem e classificação dos produtos é a maneira mais prática e rápida para cumprir este objetivo. Pois, através destes estágios obtém-se melhoria no aspecto físico, homogeneidade de componentes, reduz-se problemas de empedramento e aglomeração, facilita a dosagem e aplicação (maior fluidez) e ainda, reduz-se a quantidade de pó desprendido durante o manejo do produto. Agronomicamente, a granulação reduz a área superficial dos fertilizantes, liberando de forma contínua e lenta os nutrientes para a planta, o que torna a fertilização do solo mais eficaz, com maior durabilidade, inclusive com efeitos residuais. Além disto, reações químicas que ocorrem dentro do granulador fazem com que os nutrientes sejam solúveis em diferentes proporções e em diferentes tempos, o que também é caracterizado como um benefício para planta durante os diversos estágios do seu desenvolvimento, a médio e longo prazo.

Granulação é o termo genérico utilizado para processos onde ocorre aglomeração, com consequente aumento do tamanho das partículas. Através dela matérias-primas sólidas e líquidas (e até mesmo gasosas) se juntam através da ação de um fluido ligante, formando agregados. De acordo com as características do processo de granulação é possível construir partículas com características químicas e físicas controladas. Segundo Balliu e Cameron (2007) cerca de 60% dos produtos da indústria química são produzidos na forma de grãos.

Além da indústria de fertilizantes, em muitos outros processos industriais é necessário, ou desejável, aumentar o tamanho das partículas por razões específicas. Catalisadores, por exemplo, devem ser formados por partículas grossas, com resistência e porosidade controladas; minério de ferro, ou misturas de minérios, devem ser pelletizados, para propiciar, durante sua fundição, as condições necessárias dos fluxos de gases, na indústria farmacêutica, a liberação controlada de princípios ativos em comprimidos e cápsulas é conseguida por diferentes porosidades e solubilidades atingidas através da granulação. Em ambientes com grande quantidade de pós em suspensão a granulação é uma forma de controle ambiental, reduzindo os particulados do ambiente, e riscos de explosão, por exemplo. Em misturas de pós de substâncias diferentes é comum que ocorra segregação, ocasionando a utilização de teores distintos. Neste caso, a granulação é uma ótima alternativa, pois através dela, é possível manter o teor desejado durante toda utilização da mistura, além de propiciar melhor fluidez e a redução de emissão de pós e facilidade de manuseio (Cheong et al., 2005).

A indústria de detergentes, cerâmica e alimentos também utilizam largamente a granulação em seus processos. Em qualquer processo no qual se deseje um controle da área de superfície por volume, a melhora da aparência do produto, com consequente aumento de valor agregado, facilitar a estocagem e reduzir perdas e empedramentos a granulação pode ser utilizada como ferramenta (Kiiski, 2011).

O objetivo básico de um processo de granulação é obter uma distribuição granulométrica específica para o granulado que sai do tambor. Grânulos que não estejam dentro do tamanho padrão desejado para aquela granulação específica, sendo eles pequenos ou grandes demais, são devolvidos para o processo na forma de reciclo. É comum na indústria de fertilizantes processos contínuos ineficientes, com altas taxas de reciclo, variando de 2:1 até 6:1. Altas taxas de reciclo aumentam significativamente a carga circulante dentro do granulador, podendo levar a distribuição de líquidos impróprias, resultando em partículas que não recebem o fluido ligante, gerando finos e aglomerados, levando a uma distribuição granulométrica muito larga com baixa eficiência. Além disto, altas taxas de reciclo comprometem as etapas subsequentes do processo, como a secagem, o resfriamento e o peneiramento de grãos. O controle das características do produto final granulado pode ser feito de diferentes formas, através do controle de variáveis relativas ao produto a ser granulado, ao líquido utilizado na granulação e as condições de processo desta operação. A literatura também aponta para uma grande influência de algumas propriedades no processo de granulação como as características do sólido (distribuição de tamanho das partículas de pó, densidade, forma das partículas), do líquido (como viscosidade e tensão superficial) e condições operacionais como a relação líquido/sólido (L/S), o tempo, método e localização da adição do fluido ligante, (Ramachandran et al, 2008). Estas variáveis podem ser manipuladas e ajustadas para se obter atributos desejáveis no processo de granulação, na granulometria final do granulado e também na dureza dos grânulos formados.

A quantidade de líquido utilizada na granulação, ou seja, a taxa L/S, é um fator de extrema importância e uma das principais variáveis do processo de granulação. Alta fase líquida favorece a granulação, aumentando o diâmetro médio das partículas formadas. Depois de seco, os sais solúveis (que formavam o ligante) se recristalizam, e estes cristais podem ser considerados “o esqueleto” do granulado, conferindo a ele, maior resistência física.

A dureza do granulado, ao lado da eficiência de granulação, é uma característica muito importante do produto, pois, durezas baixas, levarão a quebra dos grânulos, com consequente problemas de dosagem, formação de particulados suspensos e modificações da disponibilidade dos nutrientes para a planta.

Na maioria dos trabalhos publicados, o tempo de granulação, assim como a velocidade de rotação são fatores que interferem na porosidade dos grãos, reduzindo-as à medida que estas variáveis ficam mais altas. A tendência é que haja maior compactação dos grânulos, elevando sua resistência física, porém, a forma e o tempo requerido para a densificação dos grânulos irão depender da formulação e do *design* do equipamento. Se existe fase líquida disponível, o tempo de granulação também levará à um maior crescimento do diâmetro médio das partículas de uma dada granulação (Ivenson, 1995; Saleh, 2005; Knight, 1993; Schaefer, 1996).

Atualmente a granulação tem sido estudada por alguns grupos de pesquisa no mundo, porém, ainda existem grandes oportunidades e desafios para que sejam integradas a teoria, a modelagem e os dados experimentais. Porém, o processo de granulação ainda não é suficientemente entendido a ponto de ser possível prever teoricamente os efeitos de uma dada formulação nas propriedades do produto final (Saleh, 2005). Além disto, os estudos da granulação normalmente são realizados para substâncias como calcário, areia, esferas de vidro, alumina, lactose, estireno e outros polímeros, nos quais o objetivo principal é entender o mecanismo da própria granulação e suas consequências no produto, dando menor ênfase nas condições de processo. A granulação em *high shear* (granulador de tambor vertical, com paletas) é a mais extensivamente estudada. A grande dificuldade de estabilidade da matéria-prima, o controle, durante os experimentos, das inúmeras variáveis que influenciam na granulação em tambor do SSP pó e a construção de uma unidade experimental que represente adequadamente as granulações industriais são características que dificultam ou até inviabilizam estudos com esta matéria-prima, constituindo desafios que devem ser superados. Em instituições mais específicas que trabalham com fertilizantes, como a TVA (Tennessee Valley Authority), os estudos são realizados com rochas sedimentares, e, portanto, os valores de referência utilizados hoje na indústria de fertilizantes do Brasil, são baseados em rochas diferentes das originárias do Brasil (que são em sua grande maioria ígneas) e das comumente utilizadas pela indústria brasileira. Portanto, com este trabalho, será possível gerar um banco de dados com referências de condições de processo de granulação próprias para as rochas brasileiras, que poderão ser utilizadas como referência em estudos futuros, para avaliação de aditivos, retrogradação de produtos, utilização de auxiliares de granulação, estudos de ligantes, composições, novas formulações, comportamento e comparações entre rochas.

Assim, o objetivo geral deste trabalho é a melhor compreensão e fundamentação do processo de granulação do SSP pó advindo de rochas ígneas. Para tanto buscou-se avaliar a influência das variáveis de processo: fase líquida, velocidade de rotação do tambor, acidez do

super simples pó, taxa de reciclo, porcentagem de enchimento do tambor granulador, tempo de granulação e quantidade de neutralizante utilizado, na dureza do produto final e na eficiência de granulação. Os objetivos específicos são delineados na sequência:

- Caracterizar os mecanismos preferenciais de formação de partículas de acordo com as condições de processo de granulação;
- Analisar os dados experimentais e avaliar as condições de processo onde foram encontradas as melhores dureza de granulado e eficiência de granulação;
- Validar a bancada de teste através da obtenção de valores compatíveis (mesma ordem de grandeza) com os obtidos na indústria;
- Estabelecer as condições ótimas de processo das variáveis estudadas para o processo de granulação de SSP granulado a partir de rochas ígneas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Breve Histórico da Granulação de Fertilizantes

Alguns elementos são essenciais para o desenvolvimento e crescimento das plantas, estes elementos são tipicamente chamados de “nutrientes”. Existem nove nutrientes que são considerados essenciais e são necessários em quantidades relativamente grandes, estes são chamados de macro nutrientes. Destes, o carbono, o hidrogênio e o oxigênio são obtidos diretamente do dióxido de carbono da atmosfera e da água. Eles compõem, juntos, cerca de 90 – 95% da matéria seca dos vegetais. Os outros elementos são divididos em primários (nitrogênio, fósforo e potássio) e secundários (cálcio, magnésio e enxofre). Existem ainda 07 nutrientes conhecidos como micronutrientes, visto que são requeridos em baixíssimas quantidades pelas plantas, são eles: o cloro, o zinco, o ferro, o boro, o manganês, o molibdênio e o cobre. Outros nutrientes, como o cobalto, o sódio, o níquel e o vanádio podem colaborar para aumentar a produtividade ou o valor nutricional da dieta de animais ou humanos (Figura 2.1).

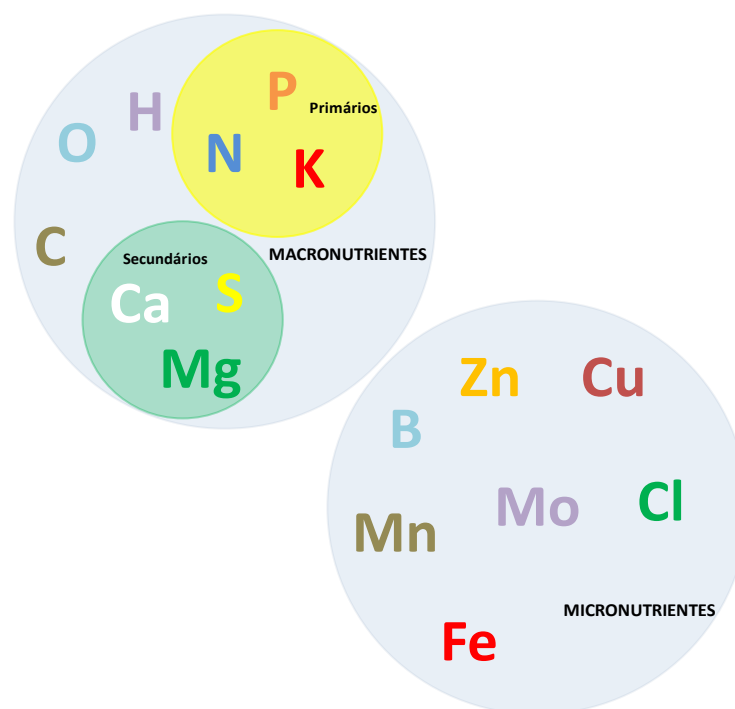


Figura 2.1 – Ilustração dos Macronutrientes Primários e Secundários e Micronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas.

Denomina-se “fertilizantes” o material que contenha, pelo menos, um dos nutrientes na forma assimilável, ou seja, disponível para a planta em quantidade conhecida. Geralmente, estes nutrientes são incorporados pela raiz ou folhas na forma de solução solúvel em água. Mas os nutrientes também podem ser absorvidos de outras maneiras, através da formação de diferentes compostos químicos, com graus de solubilidade também diferentes. Desta forma, a solubilidade em água dá uma noção simples da disponibilidade de nutrientes imediata para a planta, mas, muitos compostos com deficiência de solubilidade em água têm se mostrado disponíveis para as plantas, e, em alguns casos, são mais efetivos do que os compostos tradicionalmente considerados muito solúveis. Entretanto, alguns materiais são tão insolúveis, que não podem ser utilizados como fertilizantes. Desta forma, muitos países especificam graus de solubilidade do nutriente, em diferentes substâncias, como, por exemplo, citrato neutro de amônio, ácido nítrico e água.

Os primeiros fertilizantes fosfatados foram produzidos na Europa, durante a primeira metade do século XIX, e eram feitos de “ossos moídos”. Quando o suprimento de ossos de origem animal ficou escasso, ossos humanos oriundos de campos de batalhas ou cemitérios eram utilizados para confecção destes fertilizantes fosfatados primitivos. Em 1830, os ossos começaram a ser tratados com ácido sulfúrico e logo esta prática tornou-se comum. Neste tempo, o ácido sulfúrico era utilizado diluído, formando um fertilizante líquido, com alta viscosidade (com aspecto de lama), que, para ser aplicado, era misturado em cascas de madeira. Em alguns casos, sais de potássio e sulfato de amônia ou nitrato de sódio eram adicionados, com isto, a primeira mistura de fertilizantes químicos líquidos foi produzida (Fertilizer Manual, 1998).

Em 1840 o tratamento da rocha fosfática com ácido sulfúrico gerou o que é chamado hoje de superfosfato. Lawes em 1842, na Inglaterra, comercializou pela primeira vez o superfosfato. Em 1853 já havia mais de 14 outras pequenas manufaturas apenas no Reino Unido, e muitas outras espalhadas pelo mundo. Entre 1870 e 1880 foram fundadas as primeiras fábricas no Reino Unido (Fertilizer Manual).

A BASF desenvolveu em 1922, na Alemanha, o primeiro processo de granulação com o objetivo de produzir fertilizantes com nitrogênio e fósforo, chamados de “Nitrophoska”. O sistema foi baseado no ataque da rocha fosfática com ácido nítrico, seguido pela neutralização com amônia. A lama formada era concentrada e posteriormente granulada. Em 1930, foi montado no Canadá em Trail, British Columbia, o primeiro complexo de fertilizantes fosfatados. Este complexo possuía a primeira fábrica de ácido fosfórico

concentrado (processo dihidratado de Dorr Oliver) e três unidades de granulação: duas com capacidade de produção de 120 tpd de TSP granulado (superfosfato triplo) e uma de 150 tpd de MAP (fosfato monoamônio).

As primeiras misturas de fertilizantes foram feitas com nutrientes primários contendo nitrogênio, fósforo e potássio e eram realizadas utilizando super simples, sulfato de amônio e cloreto de potássio. Como todas estas matérias primas são pós, a mistura delas gerava problemas de empedramento e estocagem e era necessário misturar as pilhas para que elas fossem curadas e assim se conseguisse minimizar os efeitos de aglomeração, com formação de pedras, destes pós.

Na Inglaterra estas matérias primas eram processadas em um tambor rotativo. O operador ajustava a quantidade de água que deveria ser adicionada visualmente, através da avaliação da eficiência de aglomeração, e o tamanho das partículas formadas. Estas plantas utilizavam equipamentos caros com capacidade muito limitada.

Nos Estados Unidos o processo de granulação de fertilizantes ocorreu devido a necessidade de se estocar produtos em *big bags*, fabricar produtos com maior facilidade de aplicação no solo, com custos mais baixos, sem gerar pó. E ainda, suprir as necessidades nutricionais da planta uniformemente.

Na tentativa de granular fertilizantes economicamente, foram testados vários métodos incluindo a extrusão, a compactação e a aglomeração. Destes três a aglomeração mostrou-se a mais vantajosa, levando-se em conta o custo do equipamento, a facilidade operacional, a flexibilidade e os custos de operação.

No final da década de 40 e início da década de 50 estabeleceu-se um padrão para equipamentos de granulação: o tambor granulador com duas paletas (*double Shafted Pugmill*), ISMA Conference, Stresa, Italy, Sept. 4-7, 1967. Entretanto, no início da década de 1950 experimentos feitos pela Tennessee Valley Authority (TVA), levaram ao desenvolvimento de um processo de amoniação de superfosfato simples contínuo com teores de nitrogênio maiores que os conseguidos anteriormente. O tambor era utilizado na horizontal, com leve inclinação, possibilitando o transporte de materiais através dele. O lado da alimentação de insumos era parcialmente fechado, evitando a saída de material do tambor, e no outro lado do equipamento, um anel, que aumenta a profundidade do leito, era colocado para estipular o tempo de residência do material no tambor. O ‘novo’ equipamento da TVA tinha muitas vantagens sobre o tambor com duas paletas (*double Shafted Pugmill*), entre elas:

- Era possível enxergar o grau de aglomeração;

- Injetando ar no interior do tambor, era possível remover a umidade produzida pelas reações de amoniação, gerando um produto seco;
- Era relativamente simples injetar gases e produtos no leito de partículas dentro do tambor rotativo, ou pulverizar líquidos na superfície do leito de partículas.

Este novo conceito de granulação foi introduzido pela TVA em 1953. Em 1964, 90% das fábricas de fertilizantes dos Estados Unidos utilizavam este tipo de granulador estabelecido pela TVA. Apesar das mudanças nas matérias-primas utilizadas na produção de fertilizantes granulados, o granulador de tambor continua sendo o equipamento mais utilizado para granulação de fertilizantes em todo o mundo. Mais informações sobre a TVA e seus padrões para granulação de fertilizantes são mostrados no ANEXO A.

2.2 – Mecanismos de formação de partículas

2.2.1 – A saturação de poros

Durante a transformação do pó seco em um granulado, ocorrem diferentes mecanismos de ligações em vários estágios. Na ausência de fase líquida, a aglomeração depende somente das forças de atração existentes entre os sólidos (Van der Waals e forças eletrostáticas). Estas forças sólido-sólido são fracas e a contribuição delas se limita ao início da granulação, quando as partículas se aproximam. Quando líquido é adicionado ao sistema, o mecanismo de ligação muda e ocorre um aumento da resistência do grânulo formado. Com baixa fase líquida o efeito principal será a formação de uma camada superficial que reduz as distâncias e aumentam as forças de Van de Waals. Quando mais líquido é adicionado, os espaços anteriormente vazios começam a ser completados e provocam três tipos diferentes de forças: pendular, funicular, capilar, gota e pseudo gota (Figura 2.2).

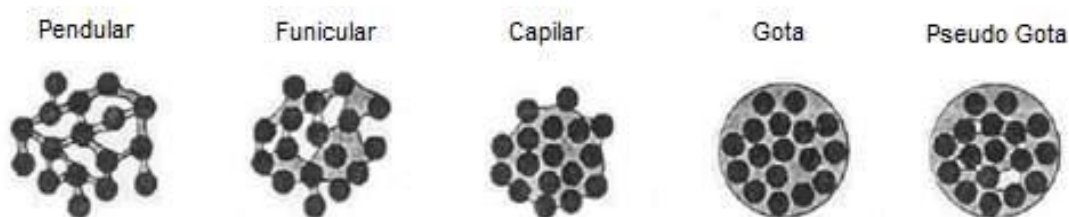


Figura 2.2 – Estágios de saturação dos grânulos. Adaptado de Hapgood (2000).

O fator principal que controla o crescimento por aglomeração é a quantidade de ligante e o grau de saturação da estrutura do grânulo. A taxa de saturação do grânulo é a expressão do quanto os poros do grânulo estão preenchidos pelo ligante, que relaciona o volume das “pontes” formadas pela fase líquida que ligam as partículas sólidas umas às outras dentro de um aglomerado, pelo espaço total dos poros e buracos existentes entre as partículas. A taxa de saturação aumenta quando mais ligante é adicionado ao sistema (Figura 2.3a) ou quando os aglomerados se consolidam, reduzindo as distâncias entre as partículas que constituem o grão, reduzindo sua porosidade (Figura 2.3b). O crescimento depende do sucesso da colisão, ou seja, se as partículas ficarão aderidas umas as outras depois de se colidirem. O crescimento continuará com o aumento da saturação, especialmente quando esta saturação se aproxima de 100%. Neste ponto, se mais ligante é adicionado, as partículas ficarão suspensas em uma fase líquida contínua, e ocorrerá a “over”granulação, isto é, a formação de uma pasta, ou um aglomerado com excesso de fase líquida.

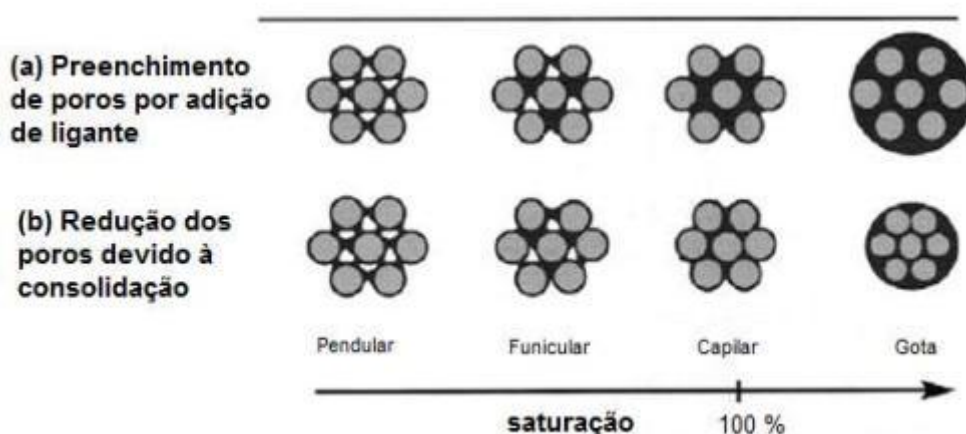


Figura 2.3 – Modificação da estrutura e forças envolvidas durante o crescimento do grânulo, de acordo com a taxa de saturação do sistema através de diferentes mecanismos: (a) poros preenchidos pela adição de mais ligante e (b) poros reduzidos pela compactação do grânulo. Adaptado de Hapgood et al (2006).

Newitt e Conway-Jones (1958) foram os primeiros a notar que a umidade crítica requerida (relação sólido/líquido) para que ocorra a granulação está relacionada com 90% da umidade requerida para saturar (preencher) o espaço entre os pós que estão sendo granulados, medidas através da densidade do leito (densidade *bulk*).

No caso das forças pendulares existem dois tipos de interações que fortalecem as ligações: as forças de interface (líquido-ar) da ponte líquida e as forças hidrostáticas de sucção nas pontes líquidas. Quando todos os espaços livres são preenchidos o estado capilar é

atingido e o grânulo é mantido pela sucção capilar nas interfaces (líquido-ar) da superfície do grão.

Ennis et al. (1991) descobriram em seus estudos que as forças capilares são muito importantes apenas em sistemas pouco viscosos. Nos sistemas com ligantes de viscosidade alta, a viscosidade foi reconhecida como a variável mais importante no controle do comportamento da granulação.

O grau de saturação de líquido dos grânulos foi definido por Saleh et. al (2005) como sendo a porção do espaço dentro da partícula ocupado pelo líquido, conforme mostrado na Equação (2.1).

$$S = \left(\frac{c+1}{\left(\frac{m_d}{m_w - m_d} - c \right)} \right) \frac{\rho_g}{\rho_l \chi} \quad (2.1)$$

em que ρ_l é a densidade do líquido utilizado na granulação; χ é a fração de espaços dentro da própria partícula, dada por $\chi = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_s}$; ρ_s é a densidade real da partícula medida com picnômetro a gás; ρ_g é a densidade do grânulo; m_w é a massa da amostra molhada; m_d é a massa da amostra seca; S é um adimensional que representa o grau de saturação do líquido no grânulo; c é a fração mássica de material seco contida no ligante.

2.2.2 – A formação de grânulos

Para entenderem o mecanismo fundamental da formação de grânulos, Ennis et al. (1991) estudaram as forças envolvidas durante a colisão de duas partículas esféricas e descobriram uma contribuição significativa de forças capilares e viscosas que afetam o mecanismo de união das partículas durante uma colisão. O número de Stokes, St_v , é definido como a relação entre energia cinética relativa entre as partículas que estão se colidindo pela dissipação da viscosidade causada pelo momento pendular, ou seja, relaciona energia ocasionada pela colisão entre as partículas e a energia viscosa (Equação 2.2).

$$St_v = \frac{8\rho_g \bar{r} U}{9\mu} \quad (2.2)$$

sendo U a velocidade do grânulo na colisão; ρ_g a densidade do grânulo; $\bar{r}$ o tamanho do grânulo efetivo e μ a viscosidade do fluido ligante.

O número de Stokes (St_v) cresce quando o tamanho do grânulo cresce, ou quando a viscosidade do fluido ligante diminui. O número de Stokes crítico, St_v^* (Equação 2.3), deve ser maior que o número de colisões efetivas entre as partículas.

$$St_v^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln \left(\frac{h}{h_a}\right) \quad (2.3)$$

em que e é o coeficiente de restituição das partículas; h é a espessura da camada do fluido ligante e h_a é a rugosidade dos grânulos.

O regime de granulação é definido em termos do número de Stokes, comparado com o número de Stokes crítico (Figura 2.4):

- $St_v \ll St_v^*$ - Regime não inercial (todas as colisões são bem sucedidas) – 1º Estágio;
- $St_v \sim St_v^*$ - Regime inercial (algumas colisões são bem sucedidas) – 2º Estágio;
- $St_v \gg St_v^*$ - Regime em camadas (não existem colisões efetivas).

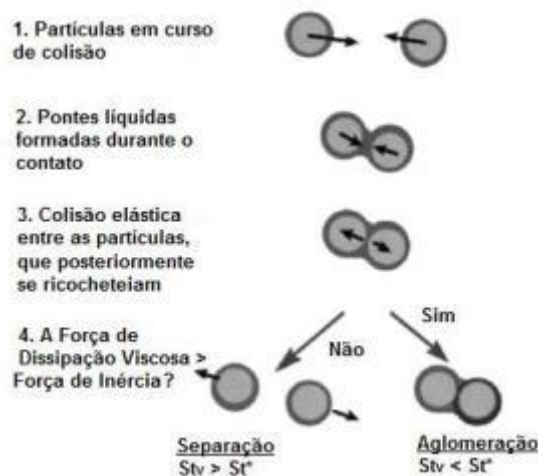


Figura 2.4 – Processo de aglomeração de duas partículas conforme o critério de Stokes. Adaptado de Hapgood et al (2006).

No regime não inercial existe uma alta probabilidade de que todas as colisões entre as partículas sejam bem sucedidas, e, portanto, levam a formação e crescimento dos grânulos. Nesta fase, a granulação se processa por uma coalescência aleatória. Este primeiro estágio é caracterizado por uma baixa umidade, e o equilíbrio de distribuição de tamanho de partículas é rapidamente alcançado.

O regime inercial é dependente da velocidade dos grânulos e ainda, uma certa velocidade do grânulo é requerida para gerar colisões bem sucedidas entre as partículas. Neste

estágio os grânulos crescem significativamente quando comparados com o tamanho inicial e a distribuição granulométrica no final do segundo estágio é muito ampla. Nem todas as colisões são bem sucedidas e o crescimento é preferencialmente por coalescência com partículas maiores, gerando partículas finas e grossas dentro do granulador.

No regime de camadas não há colisões que levem a formação de grânulos. A dissipação viscosa é insuficiente para absorver a energia elástica (que tende a separar as partículas durante a colisão) e, portanto as partículas se ricocheteiam. Isto ocorre quando a viscosidade do ligante é muito baixa, ou quando a velocidade de colisão é muito alta. E, como o próprio nome indica, é um processo de formação de camadas (Ennis et al., 1991).

A combinação entre um ligante com alta tensão e uma baixa velocidade de colisão irá limitar o crescimento de grânulos, enquanto que, um ligante com baixa tensão e alta velocidade de colisão resultará em maiores taxas de crescimento, pois, a dissipação é suficiente para prevenir a desagregação das partículas.

Para pós muito finos, a formação dos grânulos se inicia sem passar pelo regime não inercial de granulação. Como o número de Stokes e o tamanho dos grânulos aumentam durante a granulação, o processo pode passar por um regime inercial e finalmente chegar ao regime de camadas. O início e o final de cada regime, e a transição entre eles dependem da velocidade da colisão, dos tamanhos das partículas que estão colidindo e das propriedades do fluido ligante. Em geral, é difícil estimar a velocidade de colisão dos grânulos dentro do processo. Nas granulações em tambores, pode-se utilizar a Equação (2.4) para se estimar esta velocidade.

$$U = \alpha R \omega \quad (2.4)$$

sendo R o diâmetro do tambor; ω a velocidade de rotação e α uma constante numérica.

Apesar da dificuldade em se estimar St_v e St_v^* , devido à imprecisão dos valores de rugosidade da superfície dos grânulos e da espessura da camada do fluido ligante, é de interesse saber a relação entre adimensionais.

Adetayo et al. (1995) investigaram a cinética de granulação de três tipos de fertilizantes: MAP (fosfato monoamônio), DAP (fosfato diamônio) e AS (sulfato de amônio). Neste trabalho foi detectado que estes fertilizantes seguem o primeiro estágio da granulação. Para umidades acima de 2% o DAP segue o segundo estágio de granulação. O mesmo ocorre com o MAP para umidades superiores a 5%. Enquanto que o sulfato de amônia segue apenas o primeiro estágio de granulação, quaisquer que sejam as umidades envolvidas.

2.2.3 – O limite de formação de grânulos

O limite de crescimento dos grânulos acontece, quando as deformações seguidas por quebras tornam-se predominantes, este estágio pode ser quantificado pelo “Número de Stokes de deformação e quebra”, St_{def} . Este adimensional é definido como a energia cinética de colisão (ou impacto) pela energia plástica absorvida por unidade de força. Este número relaciona tanto a intensidade de agitação do processo quanto às propriedades mecânicas dos grânulos. Desta forma, a quantidade de deformação de um grânulo durante uma colisão pode ser caracterizada pelo número de deformação de Stokes, de acordo com a Equação (2.5), sendo τ_b a tensão de corte requerida para deformação e quebra do grânulo.

$$St_{def} = \frac{\rho_p U^2}{2\tau_b} \quad (2.5)$$

Foi proposto por Iveson e Litster (1997) um Mapa de Regime de Crescimento das Partículas como uma função da deformabilidade da partícula (Número de Deformação de Stokes, St_{def}) e da saturação de poros (e as propriedades físicas dos grânulos). Este Mapa é útil na avaliação de um mesmo ligante em um mesmo granulador, porém, a sua utilização deverá ser feita com cautela, visto que ele não leva em conta variações da viscosidade do ligante que interfere nos limites entre os regimes e na extensão do crescimento, durante a granulação (Walker, 2001 e Iveson et al., 2001). Abbott (2002) comenta que para prever as transições entre os regimes de crescimento do Mapa proposto por Iveson e Litster (1997), é necessário mais que o conhecimento da Saturação dos Poros e do Número de Deformação de Stokes, visto que existem outras variáveis interferindo no crescimento, que são independentes destes números. Entre elas, deve-se conhecer o quanto de líquido está disponível nas zonas de contato durante as colisões. Segundo este mesmo autor, esta seria uma informação complexa de ser obtida, e espera-se que ela seja função da quantidade de deformação, da quantidade de ligante, da viscosidade e do tamanho de poros entre as partículas dos grânulos.

Assumindo que a velocidade de colisão local é proporcional a taxa de cisalhamento e ao tamanho da partícula (Equação 2.6) e que a força gerada entre os grânulos durante a colisão pode ser aproximada por um modelo de reologia tipo *Power – law* (Equação 2.7), a relação entre o modelo de *Power – law* é predito através do tamanho limite a^* e a taxa de quebra no granulador (Equação 2.8). Esta aproximação tem sido utilizada para análises de aumento de escala de granuladores tipo leito fluidizado.

$$U \approx \dot{\gamma} a \quad (2.6)$$

$$\tau_b = k \dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

$$a^* = \dot{\gamma}^{((n/2)-1)} + c \quad (2.8)$$

O crescimento é limitado pelo balanço entre a tensão de colisão aplicada no grânulo em relação à tensão que levará a quebra (fratura) do material. A força que mantém o aglomerado unido pode ser considerada como a força das pontes formadas pelo ligante, que mantêm as partículas sólidas unidas. Na prática, observa-se que quanto maior são os aglomerados, maior é a propensão de quebra, quando comparados com os aglomerados pequenos. Isto ocorre porque, para uma dada força de impacto quanto maior for o tamanho do grânulo maior será o momento de força, e, portanto, maior será a tensão exercida num ponto de falha da microestrutura. Além disto, quanto maior o aglomerado maior a possibilidade de falhas e imperfeições na estrutura nas quais o impacto pode se propagar, atingido toda a estrutura, causando o rompimento das pontes do grânulo.

A quebra dos aglomerados interfere diretamente na homogeneidade do produto (van den Dries et al., 2003), isto porque, na dinâmica do crescimento das partículas, ocorre simultaneamente crescimento e quebra que conduzem à uma faixa de distribuição granulométrica e características de formação das partículas mais uniformes. Quando não ocorre quebra, as heterogeneidades causadas, por exemplo, pela não uniformidade da distribuição do ligante dentro do grânulo, durante o estágio de nucleação, permanecerá no produto final, gerando diferentes características.

Durante a coalescência plástica ocorre um aumento do crescimento das partículas, com o aumento da energia do processo. Da mesma forma, no regime de quebra das partículas o aumento da energia do sistema também leva à maior quebra de produto, reduzindo o tamanho dos grânulos. Apesar de ambos os casos serem resultado de interações mecânicas entre o processo de granulação e o material que está sendo granulado, eles resultam em produtos muito diferentes. Na deformação elástica-plástica o grânulo é capaz de absorver toda energia de impacto e dissipá-la através de deformação plástica e calor, resultando na coalescência. Materiais sobre o regime de quebra não podem absorver toda esta energia, gerando um ponto de fratura no grânulo, que limita o seu crescimento. A transição entre o comportamento plástico e o comportamento de quebra é fortemente influenciada pelas propriedades do material, como por exemplo, a umidade e a temperatura (Verkoeijen et al., 2002).

2.2.4 – O núcleo de coalescência

Um grande número de pesquisadores tem se dedicado a estudar a forma mais apropriada para descrever o núcleo de coalescência, devido a sua importância na modelagem de balanços populacionais. O núcleo de coalescência pode ser definido como o grau de granulação de determinado sistema. Um valor de núcleo de coalescência igual a zero indica que não há granulação enquanto que, num valor de núcleo de coalescência tendendo a infinito, a granulação ocorre com formação de aglomerados.

Ouchiya e Tanaka (1975) tentaram descrever o núcleo de coalescência através do balanço de forças durante a colisão de partículas. Devido à complexidade e a carência de conhecimento das forças envolvidas no processo de granulação, só foi possível explicar o início da formação das partículas baseando-se em ajustes de parâmetros semi-empíricos. Os valores destes parâmetros dependem, em parte, do grau de plasticidade dos grânulos e eles determinam a ordem e a forma do núcleo. Assim, a forma de núcleo de coalescência para os sistemas de granulação não estão completamente estabelecidos, sendo que as publicações são baseadas em dados empíricos ou semi-empíricos.

É comum assumir que o núcleo de granulação é dividido em duas partes (Equação 2.9):

$$\beta_{ij} = \beta_0 \beta(v_i, v_j) \quad (2.9)$$

A taxa de coalescência constante (β_0) determina a taxa da granulação e é função das condições de operação do granulador, incluindo a umidade, a viscosidade do fluido ligante e a velocidade de rotação do tambor.

A adesão entre as partículas será mais rápida quanto maior for a velocidade de rotação do granulador. Além disto, uma maior quantidade de fluido ligante combinada a uma maior viscosidade também levam a uma maior taxa de granulação (Adetayo et al., 1993). Desta forma, este mecanismo controla o tamanho médio dos grânulos formados durante a granulação em tambor. A dependência entre o tamanho da partícula formada e as características do ligante e a rotação do tambor é descrita por $\beta(v_i, v_j)$. Esta relação determina a distribuição granulométrica do produto na saída do granulador.

No primeiro estágio da granulação (regime não-inercial), a probabilidade de sucesso de início da formação de um grânulo após uma colisão é independente do tamanho da partícula e da velocidade da colisão, dependendo apenas da distribuição do fluido ligante.

A probabilidade de se iniciar a coalescência depende da facilidade das partículas entrarem em contato com o fluido ligante, durante uma colisão. Portanto, uma boa distribuição do fluido ligante dentro do granulador garante maior efetividade das colisões. Além disto, é assumido que a taxa de colisão das partículas independe do tamanho das mesmas e que o primeiro estágio da granulação inicia-se aleatoriamente. Esta é uma aproximação razoável para um sistema restrito e concentrado como uma granulação em tambor.

Assim, o primeiro estágio de formação do núcleo pode ser definido como uma constante (Equação 2.10)

$$\beta_{i,j}^{(1)} = k_1 \quad (2.10)$$

O crescimento das partículas durante a granulação tida como independente do tamanho inicial do núcleo pode ser descrito como sendo o número total de grânulos e a média de tamanho dos grânulos.

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-k_1 \frac{t}{2}\right) \quad (2.11)$$

$$\frac{r}{r_0} = \exp\left(k_1 \frac{t}{6}\right) \quad (2.12)$$

sendo:

N_0 – Número de partículas no início da granulação;

r_0 – Tamanho médio das partículas no início da granulação, em μm ;

r – Tamanho médio das partículas no tempo de granulação t , em μm ;

t – Tempo de granulação (min).

No regime inercial (segundo estágio da granulação) ocorre o alargamento da distribuição granulométrica das partículas dentro do granulador. Desta forma, a deformação das partículas é importante neste estágio e a colisão entre partículas maiores são favorecidas pois elas aumentam sua deformação quando submetidas a impactos. Para descrever este estágio da granulação é necessário levar em consideração a dependência do tamanho do núcleo já formado no primeiro estágio.

Golovin (1963) baseado em um modelo de núcleo semi-empírico de primeira ordem propôs:

$$\beta_{i,j}^{(2)} = -k_2 (v_i + v_j) \quad (2.13)$$

Enquanto Thompson (1968) propôs:

$$\beta_{i,j}^{(2)} = \frac{k_2 (v_i - v_j)^2}{(v_i + v_j)} \quad (2.14)$$

O tempo necessário para cada um dos estágios ocorrer e ser possível prever o mecanismo de crescimento dos grânulos foi proposto por Adetayo et al. (1993) de acordo com o critério:

$$\beta_{i,j} = \begin{cases} \beta_{i,j}^{(1)} & t \leq t_1 \\ \beta_{i,j}^{(2)} & t > t_1 \end{cases} \quad (2.15)$$

sendo:

$\beta_{i,j}^{(1)}$ – Dado pela Equação (2.10);

$\beta_{i,j}^{(2)}$ – Dado pela Equação (2.13) ou (2.14);

t – Tempo de granulação;

t_1 – Tempo requerido para se equilibrar o tamanho granulométrico no regime não inercial da granulação.

Dados experimentais de granulação de fertilizantes coletados por Adetayo et al. (1993) indicam que o primeiro estágio da granulação (não inercial) se completa antes de 5 min (ou seja, com $t_1 < 5 \text{ min}$). Não é possível distinguir a taxa de granulação da constante da taxa do primeiro estágio (k_1), isto pode ser verificado através das equações (2.11) e (2.12). Já $k_1 t$ define o ponto final do primeiro estágio (não inercial) da granulação. Apesar de não ser possível definir valores para k_1 diretamente, pode-se determinar valores do grau ou extensão da granulação ($k_1 t$). Adetayo et al. (1993) assumiram um valor de $t_1 = 2 \text{ min}$, como sendo o tempo necessário para se completar o primeiro estágio da granulação e para passar para uma nova forma de crescimento dos núcleos. Para minimizar os erros entre a distribuição de tamanho dos grânulos encontrados experimentalmente e a encontrada pela solução numérica nos balaços populacionais, os valores de k_1 e $k_1 t$ podem ser determinados. Dando valores arbitrários para t_1 os valores encontrados para k_1 serão os valores de grau de granulação no qual o primeiro estágio da granulação é completado. Quando o segundo estágio da granulação não se completa, ou seja, quando $\beta_{i,j}^{(2)} = 0$, o balanço populacional encontrado para $t > t_1$, que leva ao equilíbrio na distribuição dos grânulos formado por coalescência, ocorre apenas no regime não inercial.

2.2.5 – Nucleação

O estágio inicial de crescimento é chamado de nucleação, e é caracterizado pela formação de pequenos aglomerados (os núcleos). Na nucleação as partículas pequenas são mantidas unidas através da tensão superficial da fase líquida, através de dois mecanismos básicos: a distribuição e a imersão.

No mecanismo de distribuição assume-se que o ligante se dispersa no meio, cobrindo as partículas com uma fina camada por toda sua superfície. Desta forma, o núcleo é formado através de colisões efetivas destas pequenas partículas, formando pontes constituídas pelo próprio ligante (Figura 2.5a). No caso do mecanismo da Imersão, considera-se que o ligante é a parte central do aglomerado, e que as partículas sólidas se agrupam ao redor dele formando o grânulo (Figura 2.5b). A forma e distribuição granulométrica dos aglomerados formados dependerão do mecanismo que prevalece durante a nucleação. O mecanismo de imersão tem a conveniência de que, o tamanho dos núcleos formados pode ser controlado pelo tamanho das gotas do ligante adicionadas no sistema. A imersão também é muito útil por ser uma maneira de encapsular o ligante dentro de uma camada de partículas secas. O mecanismo pelo qual o núcleo é formado depende do tamanho das gotas do ligante e do tamanho dos sólidos: se as gotas do ligante forem maiores que as partículas sólidas, o núcleo será formado por imersão, caso as gotas do ligante forem menores que os sólidos, o mecanismo preponderante será a distribuição (ou aglomeração), Reynolds (2011).

- $D_{gota} / D_{partícula} \gg 1$: Mecanismo de Imersão é Dominante;
- $D_{gota} / D_{partícula} \ll 1$: Mecanismo de Distribuição é Dominante.

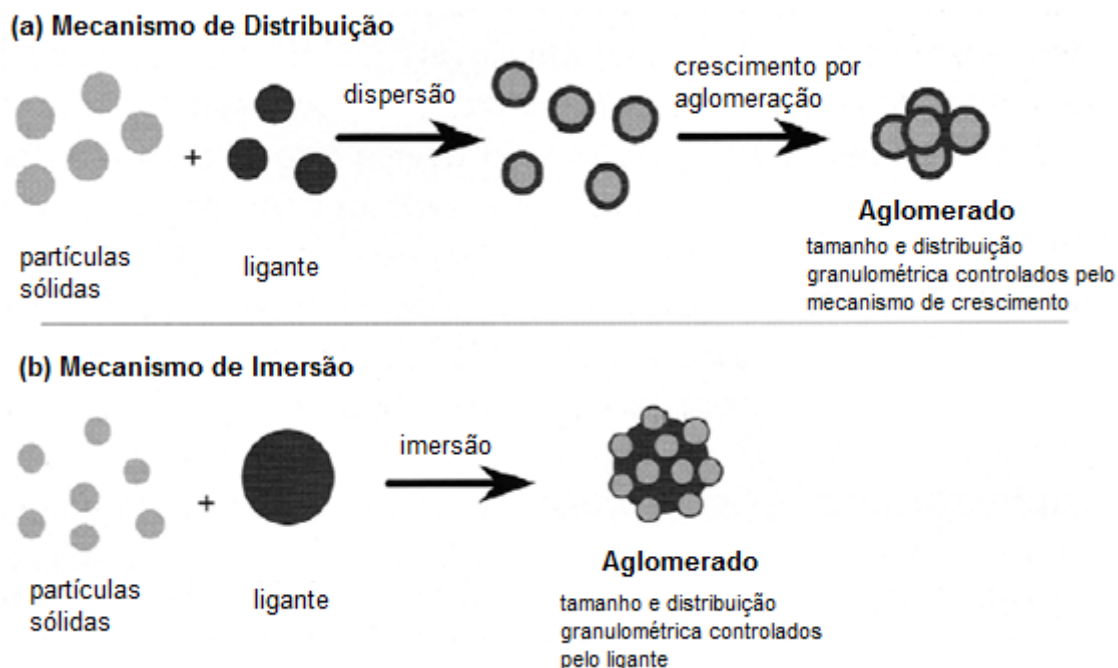


Figura 2.5 – Nucleação por Distribuição (a) e Nucleação por Imersão (b).

Em um estudo sobre a nucleação por imersão, Hapgood et al. (2000) avaliaram o efeito da viscosidade do ligante e as interações fluido-partícula na formação dos núcleos. Foram utilizadas gotas de ligante com cerca de 2 mm de diâmetro (com traçador) em contato com um leito fixo de partículas de lactose muito finas. O ligante com menor viscosidade (água pura) molhou o pó (lactose, que tem características hidrofílicas), e se espalhou pelo núcleo formando estruturas com partículas sólidas ligadas por longas pontes de ligante, caracterizando as forças pendulares, ou seja, com forças fracas de ligação e espaços reticulares grandes, gerando, portanto, grânulos com baixa resistência física, fracos e quebradiços. Por outro lado, a solução mais viscosa interagiu quimicamente com a lactose, e os aglomerados formados continham um núcleo denso, formado através de forças de ligação capilares.

2.2.6 – Coalescência dos grânulos

No mecanismo de crescimento por coalescência as partículas aderem-se umas às outras quando as forças de colisão são suficientes para deformar os grânulos plasticamente aumentando a área superficial e, conseqüentemente a zona de contato, consolidando as microestruturas internas do grânulo, garantindo ligante suficiente nos pontos de ligação entre os grãos.

O mecanismo de coalescência dos grânulos ocorre após o estágio de nucleação (Newett e Conway-Jones, 1958). Sob estas circunstâncias, os grânulos apresentam um leve excesso de fase líquida em suas superfícies e, assim sendo, com plasticidade suficiente para permitir que ocorra uma deformação parcial. Como a taxa de coalescência depende da deformação, outros fatores afetam o crescimento, como o tamanho das partículas, a energia cinética do grão e a natureza física da mistura. Partículas muito pequenas formam grânulos mais duros e conseqüentemente mostram menor deformação e um crescimento mais lento. A velocidade de rotação tem um efeito sobre energia cinética dos grânulos maiores facilitando a ocorrência destas deformações. Além disto, a característica do material também interfere nestas deformações, por exemplo, o SSP e TSP precisam de menor energia para granular que materiais cristalinos como o cloreto de potássio e o sulfato de amônio, (Newett e Conway-Jones, 1958).

Adetayo et al (1993) verificaram que o principal mecanismo para formação de partículas de fertilizantes era a coalescência de grãos, e depois, com um efeito muito menor, as camadas.

Iveson e Lister (1998) propuseram um regime em que ocorre um crescimento imensamente rápido com aumento significativo da deformação dos grânulos e uma quantidade relativamente alta de ligante. Neste trabalho os autores assumiram que dentro da microestrutura do grânulo haveria ligante suficiente para manter as partes deformadas juntas e prevenir a ruptura do grânulo, e, portanto, garantir o crescimento da partícula mesmo após a deformação. A fragmentação do grânulo ocorrerá se a colisão não tem energia suficiente para induzir a deformação de elástica para plástica (Figura 2.6). Uma vez que a tensão plástica é gerada, a energia absorvida é alta, quando comparada com a energia de colisão, minimizando as chances das pontes formadas serem quebradas e as partículas se ricochetearem. Ou seja, na aglomeração o ponto chave é a deformação das microestruturas e o fluxo do ligante de dentro dos capilares para a zona de contato (através da deformação plástica, e consolidação do grânulo), onde as pontes de coalescência serão formadas.

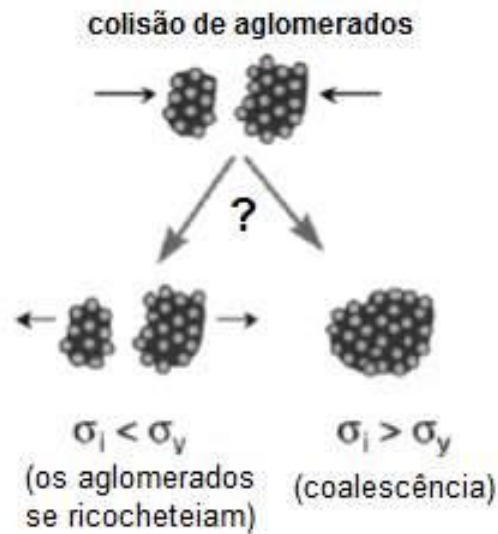


Figura 2.6 – Crescimento por Aglomeração devido à deformação plástica e coalescência. A deformação plástica ocorre, quando a tensão de colisão de impacto (*collision impact stress*) (σ_i) excede a tensão de deformação plástica (*plastic deformation yield stress*) (σ_y). A deformação plástica aumenta a área de contato entre os grãos. Se há ligante o suficiente na zona de contato, a coalescência ocorrerá.

Iveson e Litster (1997) descrevem esta propensão à deformação em termos de um “Número de Deformação” (De), sendo que Y_g é a dinâmica de tensão do grânulo, ρ_g é a densidade do grânulo, e U é a característica da velocidade de colisão para a granulação (Equação 2.16).

$$De = \frac{\rho_g U^2}{Y_g} \quad (2.16)$$

A força motriz na aglomeração é a força entre as partículas (vínculos) formados pelas pontes líquidas. Rumpf (1962) foi o primeiro a estabelecer uma base teórica para descrever a resistência à tração de um grânulo formado por partículas individuais molhadas por um líquido. Assumindo partículas esféricas idênticas e o líquido distribuído uniformemente entre estas partículas. Rumpf (1962) mostrou que a resistência de um grânulo molhado pode ser calculada de acordo com a Equação (2.17):

$$\sigma = C \frac{1-\chi}{\chi} F \quad (2.17)$$

sendo:

σ = resistência média de grânulos molhados;

C = Constante de proporcionalidade;

χ = Porosidade do leito (fração de espaço interpartículas);

F = Força de uma única ponte líquida.

Para uma ponte líquida estática entre duas partículas esféricas se tocando igualmente dos dois lados, a tensão deste vínculo pode ser definida como a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato entre o sólido-líquido, conforme Equação (2.18):

$$F = \pi\gamma d_p \sin^2\psi + \pi\gamma d_p \sin\psi \sin(\psi + \theta) \quad (2.18)$$

sendo:

F = Força da ponte líquida;

γ = Tensão superficial do líquido;

d_p = diâmetro da partícula;

ψ = Ângulo do preenchimento do líquido, que depende do volume da ponte líquida;

θ = ângulo de contato sólido-líquido.

Iveson e Litster (1998) observaram também que existem alguns tipos comportamentos de crescimento de grãos. Os autores classificaram genericamente dois mecanismos que consideraram principais: o crescimento com taxa constante e o crescimento por indução (Figura 2.7). No comportamento de crescimento constante, o diâmetro médio das partículas aumenta à uma taxa constante com o tempo de granulação. Enquanto que, no comportamento por indução existe um período longo com baixo ou nenhum crescimento (chamado de região de nucleação ou estágio de compactação), seguido por um período de crescimento rápido.

Tanto para o comportamento de crescimento constante, quanto para o crescimento por indução, o aumento da quantidade de ligante aumentará a velocidade de crescimento dos grânulos, porém, em ambos os casos, a natureza do crescimento permanecerá a mesma. O crescimento em taxa constante geralmente ocorre em sistemas mais grosseiros, com ligantes de baixa viscosidade ou com intensa agitação, ou seja, em sistema onde ocorre uma grande deformação dos grânulos durante as colisões. O crescimento por indução é típico de sistemas formados por pós muito finos, ligantes com altas viscosidades e baixos níveis de agitação, ou seja, em sistemas nos quais ocorre baixa deformação das partículas durante as colisões. Porém, a consolidação ocorre bem devagar, e quando o ligante começa a aflorar na superfície dos grãos, a coalescência acontece rapidamente (Hapgood, 2000 e Ivenson et al, 2001).

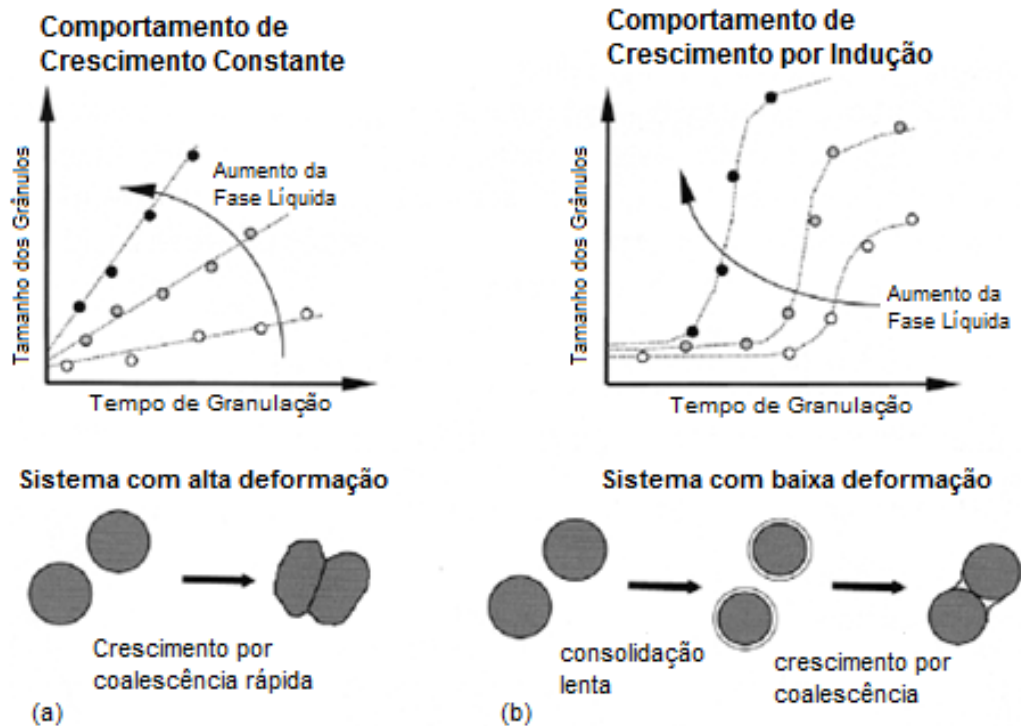


Figura 2.7 – Os dois mecanismos principais de crescimento de grânulos são: o crescimento constante (a) e a indução (b). O mecanismo predominante irá depender da taxa de formação das partículas. Adaptado de Iveson e Litster (1998).

Desta forma, a probabilidade de ocorrer coalescência entre partículas não deformáveis é baixa, pois, a área de contato entre elas é muito pequena. Para formar este tipo de aglomerado é necessário que haja ligante no ponto de contato da colisão, e, quanto maior for a plasticidade da massa, maiores serão as chances de sobrevivência deste tipo de partícula (Figura 2.8).

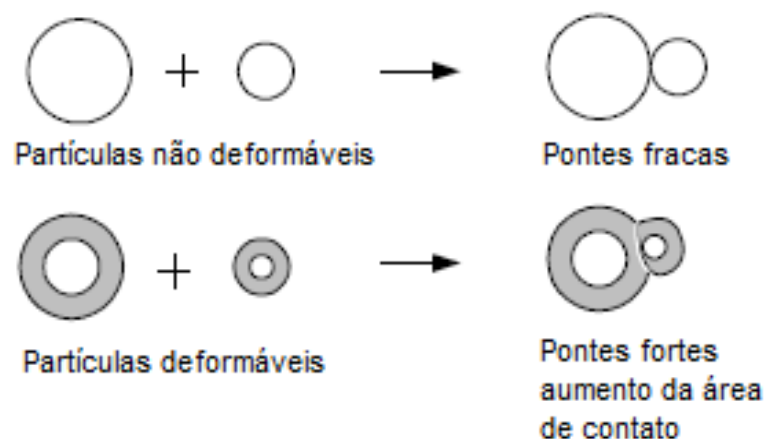


Figura 2.8 – Efeito da deformação das partículas na formação de pontes (Adaptado de Adetayo, 1993).

2.2.7 – Atrito e Quebra

Capes e Danckwerts (1965) e Sastry et al. (1977) conduziram os primeiros estudos sobre atrito e quebra no processo de granulação. Estes autores propuseram que os mecanismos envolvidos durante o crescimento das partículas em tambores granuladores eram a moagem e as camadas, neles, os grânulos maiores tendem a "moer" os menores e que o material fino resultante era então redistribuído preferencialmente sobre os grânulos maiores. Estes mecanismos são chamados atualmente de atrito e quebra e descrevem o comportamento mecânico dos grânulos produzidos em granulações com ou sem ligante, submetidos à impactos, desgaste ou compactação durante o processo de granulação ou depois dele, no manuseio dos produtos já granulados (Ennis and Litster, 1997).

O mecanismo de atrito e quebra melhora a homogeneidade dos grânulos e a sua dureza, visto que promove a consolidação das partículas (van den Dries et al., 2003). Existem diferentes formas da superfície se romper, como por exemplo, a abrasão e a erosão, e do grânulo se quebrar (fraturas, destruição). A forma como um grânulo é destruído (total ou parcialmente), depende das propriedades do material, incluindo o módulo elástico, dureza e resistência às fraturas. Na Figura 2.9 é mostrado que uma partícula compacta e resistente, pode resistir a altos níveis de impacto antes de se despedaçar, enquanto que, uma partícula com menor resistência, ou com formato irregular se quebra progressivamente, em fragmentos menores, quando ocorre aumento da tensão de impacto, ou quando o número de impactos aos quais é submetida aumenta.

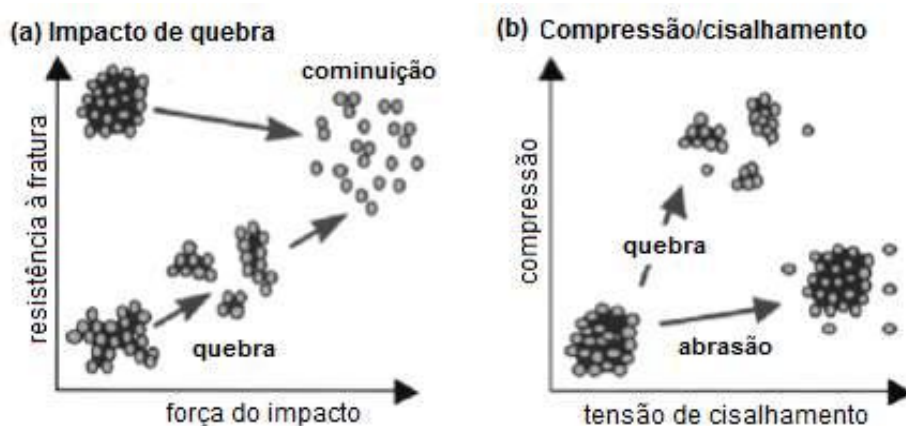


Figura 2.9 – O Atrito e a Quebra dos grânulos são funções da tensão aplicada e de propriedades das partículas como: tortuosidade, forma e defeitos internos ou superficiais. (a) Com o impacto uma única partícula tende a quebrar ou a se decompor totalmente, dependendo do material que é formada e da tensão de impacto à que foi submetida. (b) Em interações com muitas partículas, a abrasão pode ocorrer simultaneamente ou em paralelo com a quebra.

Pearson et al. (2001) observaram redução da quebra com o aumento do tempo de granulação, o que é consistente com o processo de consolidação do grânulo.

Na granulação de alto cisalhamento (*high shear granulation*) as partículas maiores tendem a ser mais fracas que as menores. Ramaker et al., (1998) chegaram a resultados semelhantes, ambos utilizando traçadores para entender a cinética da granulação neste equipamento. Trabalhos realizados por Pearson et al. (2001) e Tan et al. (2005) também identificaram a mesma tendência, de que, os grânulos maiores tinham mais tendência a quebra que os menores, porém, experimentos adicionais apenas com traçadores, sem ligantes (ou seja, sem a complicação de agregação e quebra simultâneas) mostraram que a taxa de quebra é independente do tamanho dos grânulos. Este paradoxo entre autores pode ser entendido se considerarmos que a taxa de agregação de partículas pequenas é mais rápida do que das grandes durante o processo de granulação. Tan et al. (2005) também mostraram que a taxa de quebra é independente da idade do grânulos (ou tempo de granulação), resultado também contraditórios aos encontrados por Pearson et al., (2001), mas que pode ser explicado devido à pequena consolidação no caso das granulações em leito fluidizado.

2.2.8 – Crescimento em camadas

No crescimento em camadas (*layering*), conhecido também como “Casca de Cebola”, as partículas menores e a fase líquida são depositadas em camadas, em volta de grãos de reciclo pré-existentes. Este processo é dependente da presença de núcleos de tamanho adequado. Sinden (2010) menciona que o diâmetro das partículas deve estar na faixa de 1,5 a 3,5 mm (formarão o núcleo) ou abaixo de 250 microns (formarão as camadas). Sendo que, os grânulos entre 1,5 – 3,5 mm servirão para a formação de um novo núcleo, no qual a fase líquida será cristalizada. Enquanto que, as partículas abaixo de 250 microns são pequenas o suficiente para compor uma nova camada, cristalizando-se acima do núcleo existente. Sinden (2010) aponta que, um grande problema deste mecanismo é a geração de altas taxas de reciclo, na faixa de 5:1 até 15:1.

Segundo Kiiski (2011), altas taxas de reciclo são requeridas para que ocorra um crescimento predominantemente em camadas. O reciclo deve ser, pelo menos, duas vezes maior do que o requerido para que ocorra aglomeração.

Existe uma menor tendência ao empedramento nos grânulos formados em camadas, quando comparados com os grânulos formados por aglomeração, considerando uma mesma umidade. Na prática, o crescimento em camada pode ser atingido através de granulações com

fase líquida muito baixa ou tambores com paletas internas que geram maiores taxas de reciclo no processo (Kiiski, 2011). O crescimento em camadas também conduz à uma distribuição granulométrica mais estreita para uma dada alimentação (Sinden, 2010).

Valores típicos de dureza de granulado, com sua respectiva formulação e o principal mecanismo de formação de partículas foram testados pelo Centro Internacional de Desenvolvimento de Fertilizantes (IFDC) e publicados no livro *Fertilizer Manual* (1998). Os principais resultados são ilustrados na Tabela 2.1. Observa-se que o mecanismo de formação em camadas levou às melhores resistências físicas de granulado, independente da formulação.

Tabela 2.1 – Principais mecanismos de formação de formulações comerciais e suas respectivas durezas, testadas pelo IFDC. Fonte: *Fertilizer Manual* (1998).

Fertilizante Granulado	Principal Método de Formação de Grânulos ¹	Dureza Típica ² (kgf)
Fosfato Diamonio (DAP)	Camada	3,4 – 4,9
Superfosfato Triplo (TSP)	Camada	4,6 – 8,1
10-30-10	Camada	5,0 – 5,5
10-20-20	Camada	4,8 – 5,2
Superfosfato Triplo (TSP)	Aglomeração	2,4 – 2,9
Superfosfato Simples (SSP)	Aglomeração	2,0 – 3,2
15-15-15	Aglomeração	1,5 – 2,9
17-17-17	Aglomeração	2,0 – 3,0
14-6-21-4 MgO	Aglomeração	2,0 – 4,0
12-19-9	Aglomeração	2,5 – 3,0

Benes e Dortmund (1991) propuseram um parâmetro κ que indica qual mecanismo prevalecerá em uma granulação (Equação 2.19).

$$\kappa = \frac{d_{\text{granulado}}}{d_{\text{alimentação}}} \quad (2.19)$$

A aglomeração ocorrerá quando $\kappa > 2$, enquanto que o mecanismo de camadas será o dominante se $\kappa \approx 4,2$.

¹ Os produtos formados por mecanismo de camada também podem ser produzidos por aglomeração.

² Valores típicos testados pelo Centro Internacional de Desenvolvimento de Fertilizantes (IFDC) para materiais comercializados de acordo com as Metodologias S-115 (grânulos entre 2,36 – 2,80 mm). Estes valores foram mostrados apenas como exemplos e são dependentes de características como: umidade, forma, porosidade, composição, dentre outros fatores.

2.2.9 – Consolidação de Grãos

Para que um aglomerado se consolide, a sua estrutura deverá se deformar, formando uma partícula densa e compactada. A consolidação pode aumentar a saturação do ligante devido à redução dos vazios intragranulares, o que pode causar coalescência, quando a taxa de saturação atingir um ponto crítico. Desta forma, a consolidação é necessária para transformação do mecanismo de crescimento por coalescência, para a deformação plástica. Se uma tensão ocorre entre as deformações elástica e plástica, a consolidação irá ocorrer. Antes da saturação crítica, as forças envolvidas na formação do grânulo tendem a aumentar com a consolidação, tipicamente com um aumento no coeficiente de restituição e/ou na tensão aplicada.

A relação entre consolidação e crescimento de partículas pode levar a diferentes cenários. Quando o crescimento ocorre por coalescência, quando o material se torna mais denso, pode ocorrer o aumento da tensão gerada, que limitará a continuação do crescimento por coalescência. Por outro lado, se a consolidação aumenta a taxa de saturação do ligante acima do ponto crítico (de estrutura capilar para gota, Figura 2.3), ou se, a tensão aplicada é reduzida, como resultado do calor interno gerado pelo trabalho realizado durante a deformação plástica, poderá levar a um maior crescimento do grânulo.

O cenário dominante é refletido no expoente “ n ” das Equações (2.7) e (2.8). Quando $n > 1$, a tensão aplicada no grânulo, aumenta com a consolidação. Por outro lado, $n < 1$ implica que o material fica mais “mole” com o aumento da consolidação, que pode conduzir a um crescimento fora de controle, gerando grandes aglomerados, na forma de pastas.

Ennis et al., (1991) consideraram que existem dois efeitos no estágio da coalescência de fertilizantes: a coalescência randômica onde quase todas as colisões resultam em novos aglomerados, independentemente do tamanho das partículas ou velocidade de impacto, e a coalescência preferencial, que ocorre quando existe umidade no tambor. A coalescência é função do tipo de material, da viscosidade da solução, da tensão superficial da deformabilidade da partícula e da quantidade de líquido presente. E neste caso, a colisão que é bem sucedida ocorrerá quando o grão for compactado e o ligante for expulso para fora da sua superfície, favorecendo uma nova formação de partículas. Adetayo et al. (1995) granulando diamônio fosfato, validaram a teoria de Ennis et al., (1991), e confirmaram, que, este segundo mecanismo, tem o efeito de remover os finos vindos do reciclo, sem ampliar a distribuição granulométrica.

Wildeboer et al., (2005) consideram que uma camada de finos é gradualmente construída durante a consolidação dos grãos, devido à migração que ocorre da fase líquida do interior dos grãos até sua superfície, durante a consolidação ou a indução (Figura 2.10). Neste modelo, a maioria dos finos seria consumida devido a formação de uma camada acima da superfície molhada dos grãos, por coalescência, e, a taxa de crescimento desta camada estaria diretamente relacionada com a rapidez da consolidação do grãos, que é uma função do Número de Deformação de Stokes (resistência do grão) St_{def} .

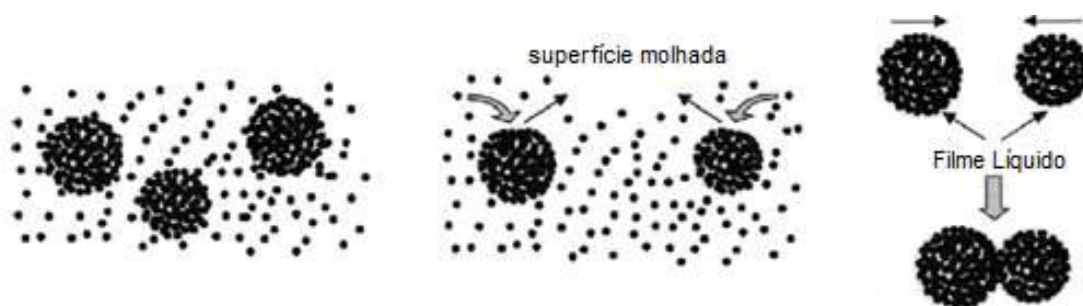


Figura 2.10 – Esquema do mecanismo de consolidação e camada na presença de finos, proposto por Wildeboer et al (2005). Adaptado de Hapgood (2000).

Saleh et al. (2005) observaram em seu trabalho sobre granulação em tambor com paletas (*high shear*) 03 etapas distintas de crescimento de partículas, que chamaram de 1º, 2º e 3º Regimes. O 1º regime é caracterizado pela redução da porosidade intrapartícula, ao mesmo tempo em que se é observado o aumento da saturação do líquido. Estes autores concluíram que o mecanismo principal durante este 1º regime é a densificação dos grânulos gerada pela ação do impelidor, pois o diâmetro médio das partículas e a fração de grânulos intermediários permanece constante durante este regime. Porém, além da densificação, também ocorreu aglomeração entre finos e grânulos intermediários. Foi observado também pelos autores que a fração de finos também não reduziu, levando a conclusão que ao mesmo tempo que finos são consumidos pela aglomeração, também são gerados, na mesma proporção devido à quebra de grânulos intermediários. A transição entre o 1º e o 2º regime ocorreu em graus de saturação de 68%, pois, para altos graus de saturação, ocorre a disponibilização de água livre na superfície dos grânulos possibilitando um crescimento adicional dos grânulos. Neste momento não só a adição de mais líquido, mas também a saturação devido à condensação (ou compactação) contribuem para o aumento da saturação dos poros. No 2º regime Saleh et al. (2005) observaram uma redução da fração de finos na mesma proporção do aumento da fração de grânulos intermediários. O mecanismo principal de crescimento é a coalescência randômica

entre a população de finos gerada pela quebra dos grânulos intermediários (no 1º regime) e os aglomerados de tamanho intermediário. A transição entre o 2º e o 3º regime ocorreu quando os aglomerados finos são quase que completamente consumidos. Taxas de $L/S < 22,1 \%$ caracterizaram o 2º regime, e os grânulos formados possuíam pequenos aglomerados em suas superfícies. No 3º regime, as partículas foram formadas por vários grânulos de tamanho intermediários, como se fosse uma “framboesa”, com superfície menos regular e lisa, característica de crescimento por coalescência.

2.3 – Principais Variáveis que Influenciam na Granulação

Em qualquer processo de granulação, as características químicas e físicas do pó, ou mistura de pós a ser granulado, as propriedades do fluido ligante utilizado e as características do processo de granulação terão influência na formação do produto final granulado. Desta forma, para se obter grãos com as características desejadas, é possível manipular estas 03 variáveis de diversas formas. É comum em qualquer processo de transformação, seja ela química ou física, se deparar com limitações práticas, e, estas, poderão ser contornadas ou amenizadas caso haja, por parte dos usuários uma compreensão detalhada do sistema, das variáveis que o compõem e a forma de manipular estas variáveis, com o objetivo de obter o produto ideal. Desta forma, serão listadas nas próximas seções, variáveis importantes no processo de granulação e feitas explanações de como e porque estas variáveis influenciam no processo e nas características do produto final granulado.

2.3.1 – Consolidação de Grãos

2.3.1.1 – Distribuição de tamanho e forma das partículas primárias

A distribuição granulométrica da matéria-prima a ser granulada tem grande influência nas características das partículas formadas. Durante a granulação existirão muitas e diferentes combinações de partículas, com diferentes tamanhos que passaram por coalescência, formando, então, grânulos com variadas faixas de tamanho. Isto porque partículas grandes e pequenas na matéria-prima se unem mais facilmente do que duas partículas grandes. Madec et al. (2003) sugerem que uma partícula grande e outra pequena tem muito mais chances de se unirem do que duas partículas pequenas, concluindo que existe mais facilidade de agregação entre matérias-primas com distribuição granulométrica mais

ampla. Complementando esta teoria, foi observado experimentalmente por Scott et al. (2000) que grânulos maiores são constituídos principalmente por partículas primárias (da matéria-prima) menores, enquanto que grânulos menores, são compostos, principalmente por partículas maiores de matéria-prima.

Além disto, uma granulometria muito ampla da matéria-prima pode levar a um leito mais denso, podendo causar dificuldade do fluido ligante penetrar através das camadas e molhar partículas nas camadas mais inferiores. Isto ocorre porque as partículas menores podem facilmente preencher as aberturas nos espaços interpartículas formando um leito empacotado denso. Neste caso, a forma que o ligante será distribuído dependerá largamente do tombo das partículas dentro do tambor assegurando uma circulação constante das partículas, conseguida quando este movimento é ótimo. Ou seja, uma distribuição não homogênea do ligante no leito pode causar um crescimento preferencial nos grânulos que contém líquido, resultando em grânulos muito grandes ao lado de partículas primárias que não foram molhadas. Desta forma, a velocidade de rotação do tambor é uma outra variável de controle que garante uma distribuição ótima do ligante no leito de partículas.

Genericamente assume-se que altas durezas estão associadas com partículas primárias de tamanho pequeno (van den Dries et al., 2003). Porém, Johansen e Schaefer (2001) demonstraram que partículas primárias muito arredondadas e com uma distribuição granulométrica restrita levaram à uma redução drástica na dureza dos grânulos, pois reduzem a capacidade dos grânulos se intertravarem, formando uma rede mais coesa e com menores espaços interpartículas.

O processo de granulação se dá através de 03 regimes de crescimento distintos, que independem da natureza dos pós, do ligante e das condições operacionais. Porém, Saleh et al. (2005) mostraram que esta transição entre regimes depende das propriedades físico-químicas do sólido e do ligante, bem como das condições e procedimento experimentais. Para a alumina a transição entre regimes ocorreu quando o líquido atingiu um grau de saturação de poros de 68%.

Saleh et al. (2005) compararam a granulação de alumina com diferentes distribuições granulométricas, nas mesmas condições operacionais. Os autores demonstraram que a transição entre os regimes na granulação ocorreu numa relação L/S mais baixa, quando as sementes são maiores. A porosidade reduz com o aumento da taxa L/S indicando que a densificação é levemente mais pronunciada para as partículas maiores, sugerindo que como a distribuição granulométrica das partículas maiores é mais ampla, provavelmente as partículas menores tomam o lugar dos vazios, se encaixando entre os espaços deixados pelas partículas maiores,

reduzindo assim sua porosidade. Além disto, foi observado que a granulação com a alumina mais fina, gerou produto com diâmetro médio mais baixo do que a com a alumina mais grossa.

Ramachandran et al. (2008) observaram através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que as partículas primárias do calcário granulado por eles possuía a superfície rugosa e não-esférica. Para os autores este fator pode contribuir para a resistência dos grânulos, devido ao intertravamento entre as partículas, onde a resistência à compactação é aumentada, pois as partículas não conseguem deslizar facilmente umas sobre as outras.

2.3.2 – Características do Fluido Ligante

2.3.2.1 – Efeito da viscosidade e da tensão superficial do fluido ligante

A viscosidade do ligante afeta a dureza dos grânulos porque ela determina as forças viscosas envolvidas entre as partículas primárias e a ponte líquida que será formada no movimento relativo durante a colisão. A força desta ponte líquida formada dentro de um grânulo molhado é dominada pelas forças viscosas (Mazzone et al., 1987) e é adicionalmente afetada pelas forças capilares de tensão de superficial do ligante (Ennis et al., 1991; Tardos et al., 1997).

Quando água é adicionada nos insumos dentro do granulador, parte destas matérias-primas é dissolvida. Portanto, o fluido ligante é uma solução saturada de fertilizante, sendo que, a viscosidade desta solução saturada é um dos fatores que influencia na taxa de granulação atingida por cada sistema específico. Com a finalidade de provar esta teoria, a viscosidade de uma solução saturada de NPK foi determinada por Walker et al. (2000), juntamente com o seu potencial de granulação e foi comparada com trabalhos anteriores de outros autores conforme Figura 2.11, onde são plotadas a viscosidade da solução *versus* d50, considerando uma taxa constante de solubilidade do sólido de 0,15 (Y). Esta análise possibilita que sais de fertilizantes com diferentes solubilidades sejam comparados através do potencial de granulação. Pode-se concluir que a relação viscosidade/d50 para os fertilizantes estudados pelos autores (MAP, DAP e AS) e o NPK, é diretamente proporcional e linear. Isto confirma que soluções ligantes com altas viscosidades resultarão em maiores taxas de granulação para uma mesma relação de fase em solução.

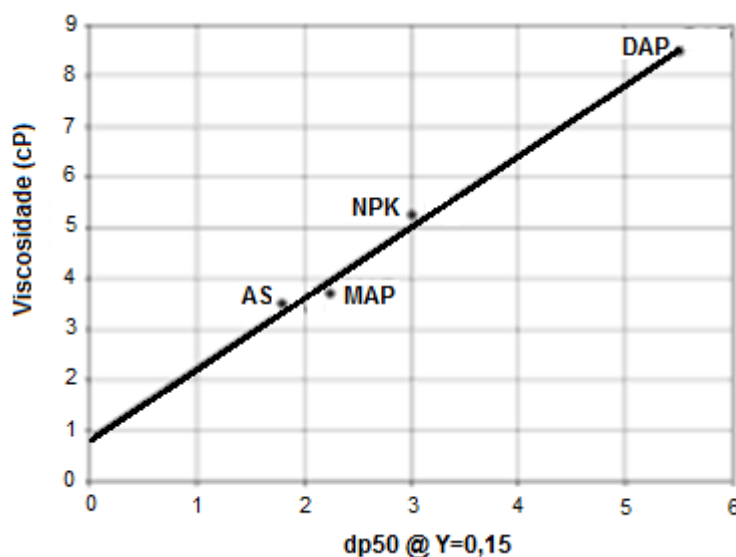


Figura 2.11 – Efeito da viscosidade no grau de granulação de sais de fertilizantes (Adaptado de Walker et al., 2000 e Adetayo et al., 1995).

Iveson e Litster (1998) confirmaram em seus estudos que a viscosidade do fluido ligante possui efeito significativo no processo de granulação, podendo, inclusive, modificar o mecanismo de crescimento dos grânulos. Isto ocorre porque a viscosidade afeta diretamente as forças viscosas, forças estas que determinam a interação entre os grânulos. Os autores utilizaram dois fluidos ligantes: água e PVOH (que tem viscosidade 5 vezes maior que a da água) e constataram que o aumento da viscosidade do fluido ligante resultou em grãos mais duros e de superfície molhada, que não se fragmentavam facilmente. Além disto, o diâmetro médio das partículas também cresceu, porém, foi observado pouquíssimo crescimento em camadas. Concluiu-se então que devido ao aumento da viscosidade, o mecanismo de formação de grânulos passou a ser o da coalescência (aumentando a média de diâmetro das partículas) e consolidação. A mesma observação foi feita por Hoornaert et al. (1998), sendo que foi também observado por estes autores que o tamanho da partícula primária é outro fator determinante da viscosidade mínima do ligante requerida para o crescimento dos grânulos. Uma viscosidade maior é necessária para promover a coalescência e a consolidação e para minimizar a quebra, quando a distribuição de tamanho das partículas primárias é ampla.

Em um granulador tipo tambor rotativo a tensão superficial dos líquidos faz com que as partículas molhadas, quando em contato uma com a outra, se unam, formando um filme elástico de moléculas que as mantém fortemente unidas, dando aos grânulos um grau de plasticidade. Em outras palavras, elas podem ser deformadas ou modificadas por forças mecânicas sem se quebrarem. Como as partículas molhadas rolam ao redor do tambor, elas são colocadas constantemente em contato umas com as outras. A tensão superficial do líquido

puxa as partículas para ficarem mais próximas entre si. O rolamento contínuo causa o crescimento por coalescência (crescimento do grão). Se o contato mecânico entre sólido e líquido continua, os grânulos continuarão a ser formados e a crescer até que não existam mais partículas menores que tenham propriedades de área superficial que acarretem relações de massa.

Iveson e Litster (1998) investigaram também o efeito da tensão superficial de líquidos ligantes sobre a força dinâmica obtida em grãos. Os autores concluíram que uma redução na tensão superficial do ligante diminuiu a resistência dos grânulos. Baseado nisso a água seria uma boa escolha para ligante, uma vez que possui uma tensão superficial elevada. No entanto, a viscosidade da água não foi grande o suficiente para formar pontes líquidas resistentes.

A viscosidade, em especial, influencia mais do que a tensão superficial na dureza dos grânulos, e as propriedades da relação sólido/líquido (ângulo de contato), que determina basicamente a extensão de partículas que serão molhadas, refletindo na probabilidade de ocorrer nucleação ou coalescência (Ramachandran et al., 2008).

A força de ligação entre as partículas assim como a distribuição do líquido no interior dos grãos dependem muito das propriedades físico-químicas do ligante assim como da sua tensão superficial e viscosidade (Saleh et al., 2005). Uma maior viscosidade do fluido ligante desacelera a migração do líquido para a superfície dos grânulos durante o período de densificação. Com isto, surgem duas situações distintas: uma com ligantes de baixa viscosidade ($\mu < 35$ cP) em que a coalescência pode ocorrer mesmo com pequenas quantidades de líquido disponíveis na superfície dos grânulos; e outra, para ligantes com alta viscosidade ($\mu > 35$ cP) onde a transição entre regimes é mais lenta, visto que é retardada pela migração do líquido até a superfície do grânulo, que é mais lenta, pois é afetada pela alta viscosidade do ligante.

Eliassen et al., 1998 investigaram o efeito da viscosidade do ligante na granulação de lactose mono hidratada em granuladores tipo *high shear* e descobriram que baixas viscosidades do ligante resultaram em menor resistência à tensão e grânulos mais susceptíveis à cominuição durante o processo de granulação.

Keningley et al. (1997) mostraram que existe uma viscosidade mínima requerida para formar grânulos a partir de um dado tamanho de partículas primárias, e que, quanto maior o tamanho da partícula primária, maior deverá ser a viscosidade do ligante necessária para granulação.

Knight et al. fizeram uma breve revisão do efeito da viscosidade do ligante no processo de granulação em granulações utilizando *high shear*, e mostraram que a consolidação neste tipo de granulação é dominada pela viscosidade do ligante até uma certa viscosidade (1 Pa.s), chamada de viscosidade crítica. Em ligantes com viscosidades maiores que a crítica, a força dominante passa a ser a tensão de superfície, que causa forças capilares entre as partículas primárias.

Capes e Danckwerts (1965) descobriram que existe uma tensão de superfície mínima requerida para formar grânulos a partir de um dado tamanho de partículas primárias. Reduzindo a tensão superficial do ligante a elasticidade dinâmica do grânulo formado também diminuirá e ocorrerá um aumento da porosidade intragranular mínima alcançada ao longo do experimento de granulação (Iveson e Litster, 1998 e Ivenson et al., 1998). Reduzindo-se a tensão superficial do ligante, a resistência dinâmica dos grânulos também é reduzida. Além disto, a porosidade intragranular aumenta.

Iveson et al. (1996) estudaram os efeitos da viscosidade do ligante e da quantidade de ligante contida no grânulo durante o processo de consolidação. Eles mostraram que a consolidação é um processo complexo controlado por um balanço entre dois mecanismos de fricção dentro da própria partícula (interpartícula) e a dissipação viscosa, que resiste a deformação do grânulo. Aumentando a viscosidade do ligante ocorre uma redução da deformabilidade do grânulo, e, por isto, ocorre uma redução da taxa de consolidação. Isto também foi mostrado por vários outros autores, onde um aumento da viscosidade do ligante reduz a mobilidade do ligante dentro do grânulo, limitando a compactação pela resistência do ligante em migrar para a superfície do grânulo (Ennis et al, 1991; Schaefer and Mathiesen, 1996); Keningley et al., 1997; Vialatte, 1998).

Vários trabalhos também mostram que ligantes mais viscosos produzem grânulos maiores e distribuição granulométrica mais ampla (Kinget e Kemel, 1985; Hoornaert et al., 1998).

Schaefer e Mathiesen (1996) e Johansen e Schaefer (2001) descobriram que a taxa de crescimento inicial é menor para ligantes mais viscosos, mas que a taxa de crescimento subsequente é maior. Também foi mostrado por estes autores que ligantes com viscosidades mais baixas geram partículas mais esféricas e uma melhor distribuição do ligante dentro dos grãos.

Van den Dries et al. (2003) investigaram o efeito da viscosidade do ligante no mecanismo de quebra dos grãos e mostraram que a viscosidade do ligante tem uma influência muito grande na dureza e no comportamento de quebra dos grânulos, visto que influencia

muito sua homogeneidade. Uma alta viscosidade do ligante resultou em grânulos mais duros, menor quebra e menor homogeneidade.

2.3.2.2 – Efeito do ângulo de contato do fluido ligante com a superfície sólida

A interação entre as partículas sólidas e o fluido ligante forma um ângulo de contato. Ângulos de contato pequenos indicam que o líquido irá se esparramar e molhar imediatamente toda a superfície dos sólidos, enquanto que, altos ângulos de contato indicam que a superfície não será molhada e tenderá a formar bolhas. Este conceito foi percebido por Iverson e Litster (1998), quando eles notaram que o máximo de cobertura dos poros pelo fluido ligante era obtido quando o ângulo de contato entre pó e fluido era mínimo. Desta forma, foi deduzido que o ângulo de contato quando a molhabilidade das partículas é máxima, ou próxima da máxima, aumenta a possibilidade desta partícula entrar em contato com a parte molhada de uma outra partícula, potencializando, assim, a taxa de coalescência durante a granulação.

O ângulo de contato entre o líquido ligante e as partículas sólidas influencia na forma que o ligante molhará ou entrará em contato com os sólidos e sua extensão ou molhabilidade. A dureza ou resistência mecânica das partículas é determinada, segundo Simons e Pepin (2003), por uma combinação entre forças como a capilaridade, a força viscosa e a de atrito entre os constituintes das partículas nos grânulos. Entre as partículas, a força de fricção depende dos parâmetros físico-químicos tanto do líquido ligante quanto dos sólidos, assim como da área de superfície dos sólidos, densidade dos sólidos, tensão de superfície do ligante e ângulo de contato entre ligante e sólidos.

Knight (2011) reportou que a molhabilidade de um ligante (que esta intimamente relacionada com seu ângulo de contato) se torna um parâmetro crítico para a granulação quando o ângulo de contato do ligante é próximo ao valor crítico, acima de 90°. Para ângulos de contato do ligante acima de 90° os autores mostraram que o produto granulado tende a ter uma larga distribuição granulométrica e baixa resistência física.

2.3.3 – Condições de Processo

2.3.3.1 – Efeito da Rotação do Tambor Granulador

A velocidade de rotação do granulador interfere no movimento do material no interior do leito. Em velocidades de rotação baixas, o material permanece no fundo do tambor,

com movimento relativo entre as partículas muito baixo. Esta característica não é recomendada, pois não é possível obter uma boa mistura dos materiais, resultando em excesso de grossos e finos formados durante a granulação. À medida que a velocidade de rotação aumenta o material no interior do granulador “rola” um sobre o outro, e, aumentando ainda mais a velocidade inicia-se o cascadeamento, propiciando maior contato entre as partículas e movimento relativo alto (Figura 2.12). As faixas de velocidade em que ocorre o rolamento e o cascadeamento não são bem definidos e são função da natureza da rocha utilizada e da umidade. Brook (1957) considera que a melhor velocidade de rotação do tambor é a metade da velocidade crítica. Nielson (1987) cita que uma velocidade de 35% da crítica (definida a seguir) ocasiona melhor mistura dos materiais, menor tendência de formar grossos e menores perdas de amônia, em produtos amoniados. A NorsK Hydro recomenda velocidades de rotação de 40% da velocidade crítica, enquanto que a TVA recomenda 36% da velocidade crítica (Sinden, 2010).

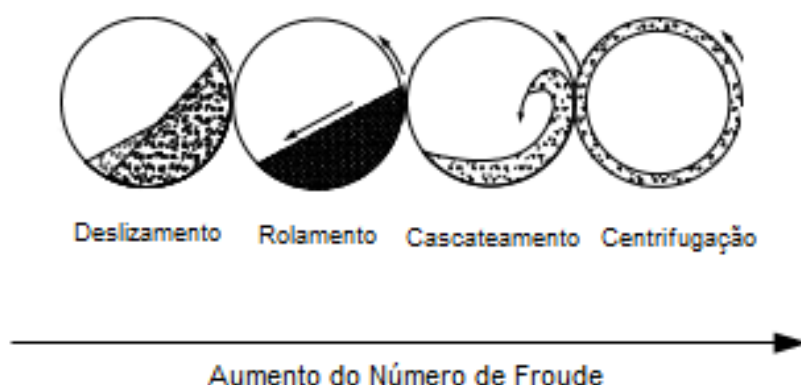


Figura 2.12 – Comportamento do leito de partículas com o Número de Froude. Adaptado de Forster et. al (2005).

A velocidade de rotação crítica é a menor rotação na qual o material fica “grudado” nas paredes do tambor, devido à força centrífuga. A velocidade crítica pode ser descrita como sendo a velocidade em que o Número de Froude é igual a um. O Número de Froude é um adimensional que correlaciona as forças inerciais e gravitacionais. Para um tambor rotativo $Fr = N^2 D / g$. No sistema internacional, quando $Fr = 1$, tem-se:

$$N = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad (2.20)$$

sendo N a velocidade de rotação crítica (rpm) e D o diâmetro do tambor (m).

Na prática, o ponto ótimo para granulação em tambores ocorre com $0,3 < Fr < 0,5$. Em tambores com hastes internas, a velocidade ótima de granulação é de aproximadamente $Fr = 0,2$.

Em uma comunicação interna da Richardsons Fertilisers, foi divulgado um trabalho feito com dois granuladores de bancada com 25 e 38 cm de diâmetro (velocidades críticas de operação de 84,6 e 68,6 rpm, respectivamente), resultando em velocidades de rotação ótimas de 34 rpm para o tambor de 25 cm de diâmetro, e de 27 rpm para o de 38 cm. No granulador de 25 cm foi utilizada uma velocidade de rotação de 36 rpm (valor acima do recomendado) e no tambor de 38 cm a rotação dos experimentos foi inferior a recomendada (24 rpm). Os ensaios experimentais mostraram que o granulador menor, que trabalhou com 42,6% da velocidade crítica teve melhor performance do que o granulador maior que trabalhou com 35,0% da velocidade de rotação crítica. Pelos resultados deste trabalho conclui-se que uma melhor eficiência de granulação pode ser alcançada com menor quantidade de fase líquida em tambores que operam com velocidade de rotação igual ou ligeiramente superior a recomendada (40% da velocidade crítica).

Saleh et al. (2005) mostraram que altas rotações nos impelidores do tambor granulador tipo *high shear* acentuam o efeito de densificação, devido ao aumento da força centrífuga exercida nos grânulos, assim sendo, a porosidade intragranular reduz e o grau de saturação aumenta. Porém, a transição entre regimes ocorre mais rapidamente com o aumento da velocidade das pás, considerando uma mesma relação L/S. Isto porque, quanto maior a velocidade, maior a frequência e a energia envolvida na colisão entre grânulos. Observou-se também que é mais fácil controlar o crescimento das partículas em operações com velocidades das pás mais baixas, porém, é necessário maior tempo de granulação e maior consumo de ligante.

Atualmente, na indústria de fertilizantes os granuladores operam com velocidade de rotação na faixa de 36 – 43% da velocidade crítica. O cascadeamento das partículas aumenta a energia cinética do sistema, a qual favorece o mecanismo de crescimento por coalescência. Por isto, quanto mais plástica as matérias-primas, menor será a rotação do tambor necessária para granular. Para superfosfatos a granulação é favorecida em velocidades variando entre 36 – 39% da velocidade crítica. Altos nitrogenados e altos potássios (bem menos plásticos), têm a granulação favorecida para velocidades de rotação de 40 – 43% da velocidade crítica, segundo Sinden (2010).

2.3.3.2 – Efeito da carga do granulador

Quanto maior a carga do tambor, maior será a taxa de crescimento dos grânulos, pois, existirá maior probabilidade de colisões entre as partículas.

Saleh et al. (2005) avaliaram a influência do enchimento do tambor para granulador com pás (*high shear*) considerando enchimentos de 25, 42 e 59%. Os resultados indicaram que o enchimento não afetou a eficiência de granulação (e diâmetro médio), nem a porosidade das partículas.

A ampla distribuição granulométrica encontrada nos produtos da granulação encontrada nos experimentos mostram que a relação ligante/sólido (L/S) influencia muito no tamanho, e que, uma menor carga (ou porcentagem de enchimento) do tambor também é um fator que influencia no tamanho das partículas formadas, porém, num grau muito menor que a relação L/S. A relação ligante/sólido e a carga do granulador influencia não só na distribuição de tamanho de partículas da granulação, mas também na distribuição do ligante e na porosidade das partículas.

Ramachandran et al. (2008) fizeram testes de bancada com cargas do tambor, de 1,75 kg (correspondendo à 4,5% de enchimento) e de 1,50 kg (3,9% de enchimento). Os autores perceberam que o enchimento do tambor influenciou na porosidade dos grânulos formados (para uma mesma faixa de tamanho de partículas), sendo que o aumento da carga do tambor resultou em grânulos com porosidades inferiores, quando comparados com o enchimento menor. Segundo os autores, isto demonstra que o aumento da carga do granulador, modifica a distribuição de fluxo do ligante na massa, levando à formação de grânulos mais compactos, o que demonstra a influência da densidade do leito nas taxas de consolidação e agregação das partículas.

2.3.3.3 – Efeito do tempo de granulação

Schaefer (2001) reportou que a resistência dos grânulos aumenta gradualmente com a densificação, quando o tempo do processo de granulação é mais longo. O processo de densificação leva à uma redução na porosidade, um aumento no empacotamento das partículas primárias e ao transporte do ligante para a superfície do grânulo. Esta mesma observação foi feita por Fu et al. (2004). Neste trabalho os autores mostraram que a porosidade dos grânulos reduziu com o tempo de granulação, e explicaram que isto ocorre devido ao processo de densificação, ou consolidação que os grânulos são submetidos.

Posteriormente, os autores (Fu et al., 2005) estudaram a quebra por impacto de grânulos formados em diferentes tempos de granulação, e mostraram que a velocidade de impacto necessária para quebra dos grânulos aumenta quase que linearmente com o aumento do tempo de granulação.

Existe uma tendência de diminuição da porosidade das partículas com o tempo de granulação, pois, o tempo de residência do produto no granulador tem grande efeito na consolidação e compactação dos grânulos, o que faz do tempo, uma variável muito importante no processo de granulação, (Ramachandran et al., 2008).

2.3.3.4 – Efeito da Fase Líquida

Para uma boa granulação é indispensável que o sólido e o líquido tenham uma boa interação e estejam em proporções corretas. O quanto e como os sólidos interagem com o líquido, também interfere enormemente no processo. A principal razão de que algumas formulações granulam melhor que outras pode ser explicada pela relação líquido/sólido (L/S). Quanto mais próxima do ideal estiver esta relação, maior será a facilidade de ocorrer a granulação. A relação líquido/sólido depende do tipo de granulador, da formulação e da temperatura, e, portanto, a relação L/S ideal só pode ser determinada depois de uma análise geral do processo de granulação.

O conceito de fase líquida de granulação foi definido por Sherrington (1968), para contabilizar as diferenças de solubilidade entre os fertilizantes. A fase líquida é definida como a soma total da água livre, ácido livre e sais solúveis presentes na massa de fertilizante que esta sendo granulado. Em outras palavras é a massa total da fase líquida pela massa total da fase sólida na granulação (Equação 2.21). Sherrington (1968) considera que o volume da taxa de solução ideal (y), que leva às melhores eficiências de granulação (em praticamente todas as formulações), gira em torno de 0,15.

$$y = \frac{m(1+s)\rho_f}{(1-ms)\rho_l} \quad (2.21)$$

sendo:

m – porcentagem em massa de água no grânulo (%);

s – solubilidade do sal de fertilizante formado em água ($\text{g g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$);

ρ_f – densidade do fertilizante sólido (g cm^{-3});

ρ_l – densidade do fertilizante em solução (g cm^{-3}).

Na década de 60, a TVA (*Tennessee Valley Authority*) examinou uma grande variedade de formulações de fertilizantes NPK e assim determinou valores numéricos empíricos de Fase Líquida de diferentes materiais utilizados na formulação deste tipo de fertilizante. Estes fatores empíricos de fase líquida são mostrados na Tabela 2.2. A experiência mostra que, considerando os valores da Tabela 2.2 para cálculo, uma fase líquida por volta de 300 kg/t produto é considerada ideal para a maioria das formulações NPK. A fase líquida é importante na formação do grânulo, mas é apenas um dos critérios que devem ser avaliados quando a granulação de uma dada formulação é calculada. Para se obter o total de fase líquida utilizada na formulação, deve-se multiplicar a massa de cada matéria-prima (em kg/t) pelo fator de fase líquida correspondente (Tabela 2.2). Para determinação destes coeficientes empíricos, foram realizadas cerca de 1000 granulações de comportamento conhecido em plantas convencionais de granulação de fertilizantes NPK, localizadas nos Estados Unidos. Além da fase líquida foi também calculado o calor de reação, e, depois de uma análise estatística das granulações que apresentaram resultados satisfatórios, concluiu-se que, quando o calor total era de 184.600 kJ/t (44.100 kcal/t), a fase líquida ideal era de 400 kg/t, e que para um calor total de 211.000 kJ/t (50.400 kcal/t), o melhor valor de fase líquida girava em torno de 300 kg/t (Manual de Recomendações: Conservação de Energia na Indústria de Fertilizantes).

Tabela 2.2 – Fatores empíricos da TVA para cálculo da fase líquida da granulação.

MATERIAL	FATOR EMPÍRICO DE FASE LÍQUIDA
Amônia anidra	0,50
Soluções de nitrato de amônia	1,00
Grânulos de nitrato de amônia	0,30
Ácido fosfórico	1,00
Ácido Sulfúrico	1,00
Vapor	2,00
Água	2,00
Sulfato de amônio cristalino	0,10
Superfosfato Simples (SSP)	0,10
Superfosfato Triplo (TSP)	0,20
Cloreto de Potássio granulado	0,30
Cloreto de Potássio padrão	0,00
Fosfato Diamônio granulado (DAP)	0,25
Fosfato Monoamônio (não granulado)	0,20
Ureia perolizada	0,30

A taxa de crescimento do grânulos é extremamente dependente da fase líquida existente na massa que será granulada. Isto porque, fases líquidas maiores propiciam maior plasticidade aos grânulos ou a superfície mais úmida (com maiores quantidades de fase líquida), que aumentam a probabilidade dos grânulos permanecerem unidos durante a colisão. Quando uma ou mais matérias-primas que estão sendo granuladas são solúveis em água (como no caso dos fertilizantes) a granulação é controlada pela fase líquida ou fase em solução e não pela umidade. Esta fase solúvel é função da temperatura de granulação. Desta forma, na granulação de fertilizantes, temperaturas mais altas aumentam a solubilidade dos sais formados dentro do granulador. E, quanto maior for esta fase solúvel maior será o grau de granulação da mistura.

Para cada sistema de granulação as densidades dos fertilizantes sólidos e em solução se matém constantes e a quantidade de fase líquida é função da quantidade de água existente no processo de granulação e da solubilidade do fertilizante. A fase líquida aumenta com a temperatura, pois a maioria dos compostos aumenta sua solubilidade em temperaturas mais altas. Idealmente, para se fazer grãos com dureza elevada, deve-se ter uma fórmula que gere uma fase líquida alta, conseguida com altas temperaturas e pouca quantidade de água para granular (Nielson, 1987).

A cristalização dos sais que estavam solúveis age como um cimento que une as partículas ao seu redor, formando um grão firme. A solubilidade é definida pela quantidade de sólido dissolvido (em quilos) em 100 kg de água, isto é: $\text{kg}/100 \text{ kg H}_2\text{O}$. A solubilidade de alguns fertilizantes em duas temperaturas distintas é mostrada na Tabela 2.3. A variação da solubilidade com a temperatura de alguns sais típicos de fertilizantes foi também mostrada por Kiiski (2011). Alguns sais, como, por exemplo o nitrato de potássio tem solubilidade mais sensível à temperatura que outros, como o sulfato de potássio. Porém, todos aumentam sua solubilidade com o aumento da temperatura.

Tabela 2.3 – Solubilidade de fertilizantes em água em diferentes temperaturas.

Material	Solubilidade em kg/100 kg H ₂ O	
	0°C	120°C
Sulfato de potássio	7	24
Nitrato de potássio	13	247
DAP	23	173
Cloreto de Amonio	30	76
Muriato de Potássio	35	62
Uréia	42	750
MAP	43	133
Sulfato de amonia	70	104
Nitrato de amonia	118	871

MAP-DAP – 1,5 mais solúveis juntos que separados.

Ureia-Nitrato de amônia – 7 vezes mais solúveis quando juntos.

A Fase Líquida da granulação é formada por soluções de sais solúveis adicionados no granulador, como, por exemplo, fosfato de amônia, solução de uréia ou nitrato de amônio; e, por dissolução de parte do material pela umidade de superfície das matérias-primas solúveis e partículas de reciclo. Esta dissolução é causada pela combinação de calor e água contidas nas soluções adicionadas ou pelo vapor e água alimentados no granulador. O controle da fase líquida é a chave para se conseguir o nível de eficiência de granulação desejado e a qualidade do produto final. Idealmente, depois da secagem, parte da água é evaporada, formando redes cristalinas (cimentação) dos sais solúveis (que poderão conter, inclusive, partículas insolúveis), caracterizadas por pontes rígidas que ligam os aglomerados entre si, como numa rede, que são responsáveis pela dureza dos grânulos (Polo, 2003).

Desta forma, a fase líquida necessária para uma granulação está intimamente ligada a quantidade de calor gerado pelas reações químicas que ocorrem entre as substâncias dentro do granulador.

Como a solubilidade destes sais é função da temperatura de granulação, este calor gerado tem um efeito significativo na fase líquida formada e nas características da granulação. De forma geral, quando a reação gera muito calor, a quantidade de fase líquida necessária para atingir uma boa granulação é menor do que quando o calor gerado é pequeno. O calor de reação mais significativo é o da reação de neutralização da amônia por ácidos. Na Tabela 2.4 são mostrados alguns calores de reação. Em geral, as condições favoráveis para se obter uma boa granulação, são calores de reação variando de 45.000 – 50.000 kcal/t produto. Neste cálculo não é incluído o reciclo. Da mesma maneira que a fase líquida, o calor de reação é

apenas mais uma variável que deverá ser considerada durante os cálculos de novas formulações (*Fertilizer Manual*).

Tabela 2.4 – Reações e suas respectivas entalpias de reação. Fonte Manual de Recomendações: Conservação de Energia na Indústria de Fertilizantes (1985).

Reação	Entalpia de reação (kJ/kg)
NH ₃ + superfosfato simples (20% P ₂ O ₅)	3,314
NH ₃ + superfosfato triplo (46% P ₂ O ₅)	3,813
NH ₃ + H ₃ PO ₄ (75% com 54% P ₂ O ₅)	5,153
NH ₃ + H ₃ PO ₄ (57% com 41% P ₂ O ₅)	3,889
NH ₃ + H ₂ SO ₄ (100%)	6,257
NH ₃ + Vapor saturado (100°C)	2,259
NH ₃ + H ₂ SO ₄ (93%)	5,819

Para Sherington e Oliver (1981) a quantidade de ligante é o principal parâmetro de controle da granulação. Além disto, alguns autores mostraram que em granuladores tipo *high shear* a porosidade do produto reduz com o aumento da adição de ligante, pois os poros são preenchidos com o próprio ligante (Schaefer et al., 1992; Iverson et al., 1996; Vialatte, 1998). Tipicamente a redução da porosidade leva a um aumento da resistência física dos grânulos, e, conseqüentemente à uma maior resistência à quebra.

Walker et al. (2000) granularam fertilizantes tipo NPK utilizando 03 granuladores de bancada: dois deles com 25 cm de diâmetro, sendo que, um deles tinha paletas internas e o outro não, e outro tambor com 38 cm de diâmetro sem paletas. Foi observado que, em todos os experimentos, um aumento na fase sólida solúvel resultou em um aumento do tamanho médio dos grânulos formados. Por outro lado, fases solúveis baixas resultaram em diminuição da dureza das partículas e um pequeno aumento do d50. Para fases solúveis altas, dependendo do tempo de granulação, ocorreu aumentos significativos no diâmetro médio das partículas (d50), indicando alto grau de granulação. O diâmetro do granulador de bancada teve uma influência pequena na diferença do d50, enquanto que a presença de paletas (*flights*) mudou completamente o comportamento do d50, para um mesmo diâmetro de granulador, sendo que, o tambor com paletas resultou em granulados com os menores diâmetros (d50). Walker et al. (2000) avaliaram também a influência da umidade na distribuição granulométrica em fertilizantes tipo NPK. Para todas as umidades estudadas (4, 6 e 8%), praticamente todos os finos iniciais foram granulados, gerando uma distribuição ampla de diâmetros de partículas no final das granulações. A relação entre umidade e a distribuição de diâmetros de grânulos mostra que com 4% de umidade, os grânulos formados apresentam uma distribuição ampla,

indicando uma baixa eficiência de granulação. Com 6% de umidade, existe uma tendência a formar partículas com diâmetro médio entre 2 - 3 mm. Com 8% de umidade, esta característica permanece, porém os diâmetros médios das partículas aumentam, ficando entre 5,5 - 8,2 mm.

Walker et al. (2003) granularam SSP oriundo de rocha Marrocos em um tambor de bancada, sem paletas, com 0,50 m de comprimento e 0,25 m de diâmetro, com velocidade de rotação fixa de 50,8% da velocidade crítica. O produto granulado foi o 12 12 22 ou seja, altamente solúvel. Baixa fase líquida produziu grânulos irregulares, com baixa esfericidade, causada por baixa saturação de poros. Já altas fase líquidas levaram a formação de grânulos mais lisos, mais esféricos, com alta saturação de poros. O aumento da saturação de poros reduz o coeficiente de restituição e aumenta a camada de ligante superficial nas partículas que se colidem. Com isto, o número de Stokes crítico aumenta (este número deve ser excedido antes que os grânulos se separem, durante uma colisão), contribuindo para que o tamanho dos grânulos formados no regime não inercial também aumente. E, assim, altas fases líquidas resultarão em altos números de Stokes. Eles também mostraram que a quantidade de ligante utilizado na granulação irá influenciar na dureza do produto final, e, que, a dureza final dos grânulos secos, foi maior para os grânulos formados com maior quantidade de ligante. Considerando que ambos os produtos foram secos nas mesmas condições com taxa de secagem muito baixa e com umidade final desprezível, os autores assumiram que a umidade do produto final não influenciou na dureza dos grânulos. Os resultados mostraram que nas granulações em que foram utilizadas altas fase líquidas, e, consequentemente, tiveram um alto grau de saturação, foram produzidos grânulos com maior quantidade de ligante, que uniam os sub-grânulos através de forças pendulares. Quando estes grânulos foram secos, estas pontes formaram cristais grandes e fortes unindo os sub-grânulos. Para os autores, estes cristais aumentam a dureza dos grânulos e reduzem sua porosidade. Fases líquidas maiores aumentaram a esfericidade e tornaram os grânulos mais lisos, o que também pode ter contribuído com o aumento da dureza devido às menores irregularidades na superfície e, consequentemente, menores pontos de propagação de fraturas.

Reynolds et al. (2005) comenta em seu artigo, que faz uma revisão sobre granulação, que a taxa de granulação e o tamanho médio dos grânulos aumenta com o aumento da quantidade de ligante adicionado para granular.

Saleh et al. (2005) mostraram em seu trabalho que a distribuição do tamanho das partículas é uma função da taxa líquido/sólido (L/S) utilizada na granulação. Para valores de $L/S < 20,7\%$ os autores identificaram que a distribuição de tamanho das partículas não variou

consideravelmente, porém, além destes valores, a redução dos finos é enorme, e que para valores de L/S maiores ou próximos a 24% existe um excesso de fase líquida que leva à formação de “caking” (excesso de fase líquida gerando uma “pasta”).

Ramachandran et al. (2008) analisaram a eficiência da granulação variando a relação fluido ligante/sólidos entre 0,10 e 0,14, e mantendo constante as demais variáveis do processo. O tambor foi cheio com 1,75 kg de calcário, correspondendo a uma porcentagem de enchimento de 4,5%. O fluido ligante foi adicionado via *spray* por aproximadamente 2 min e as amostragens se iniciaram em 3 min. Os dados coletados durante os experimentos mostraram que o tamanho do grânulo formado é extremamente sensível à relação ligante/sólidos utilizada. Para relações líquido ligante/sólidos (L/S) mais baixas (0,11) a maioria das partículas primárias permanece intacta durante o processo de granulação, ou seja, não granularam. Por outro lado, relações L/S mais altas (0,14) levaram aos maiores tamanhos de partículas. As relações líquido/sólidos entre 0,12 e 0,13 levaram a uma ampla distribuição de tamanho de partículas, desde finos à grandes aglomerados.

Analisando a influência da porosidade na formação dos diferentes tamanhos de partículas, Ramachandran et al. (2008), através de modificações na relação L/S e no enchimento do tambor, observaram que as partículas maiores tendem a ser menos porosas que as menores, isto porque, as partículas maiores geralmente são formadas por pós muito finos e como resultado, o empacotamento das mesmas é mais denso, e consequentemente o volume de poros é menor. Neste mesmo trabalho, Ramachandran et al. (2008), analisaram a quantidade de ligante presente nos grânulos, em relação ao seu tamanho. Os autores concluíram que para todos os tempos estudados (5, 10 e 15 min), existe uma tendência clara de que os grânulos menores possuam relativamente, as menores quantidades de fluido ligante. Já os grânulos com granulometria intermediária possuem, relativamente, a maior quantidade de ligante, mesmo quando comparados com os grânulos maiores. Os autores atribuíram este fato a coalescência binária, que, segundo eles, é o fator predominante no mecanismo de crescimento das partículas. A coalescência ocorre somente se um dos grânulos contiver uma quantidade de líquido ligante maior que a crítica. Isto implica que os grânulos maiores (onde ocorreram colisões efetivas) são resultantes de grânulos que possuíam quantidades de fluido ligante maiores que a crítica. Já os grânulos menores não tem uma quantidade suficiente de ligante, ou seja, possuem concentração de ligante menor que a crítica, e por isto as colisões não conduziram a coalescência. Já as partículas grandes, com grande quantidade de ligante são, na verdade, aglomerados de partículas menores com baixa quantidade de fluido ligante, e, portanto, a concentração relativa de ligante nestas partículas maiores diminui com o tamanho.

2.3.3.5 – Efeito da Forma de Adição do Ligante

Holm et al., (1983) mostraram que a atomização do ligante é a melhor forma de se conseguir uma granulação com distribuição de líquido mais homogênea, especialmente para baixas velocidades de rotação do impelidor e *chopper* (nos casos de granulação em *high shear*).

Knight et al. (1998) estudou três formas de adicionar o ligante em granulador tipo *high shear* e percebeu que, independente do método utilizado para adicionar o ligante, no início da granulação a distribuição do ligante era dependente do tamanho das partículas sólidas, porém, tende a uma distribuição uniforme para tempos de granulações longos. Estes autores concluíram que o método de aplicação do fluido ligante influencia não só no comportamento de crescimento das partículas, mas também na distribuição granulométrica final.

Saleh et al. (2005) avaliaram o efeito da vazão do ligante na granulação e descobriram que vazões mais altas levaram às melhores taxas de granulação, com redução da fração fina. Os autores concluíram que a adição do ligante mais lentamente levou à maior atrito entre as partículas, com conseqüente quebra.

Ramachandran et al. (2008) estudaram o efeito da forma de adição do fluido ligante na formação das partículas. Foram testados 3 diferentes métodos: adição por *spray*, adição por *spray* com fracionamento da matéria-prima (o ligante era adicionado em 2/3 da massa a ser granulada, e, após cessada a adição de líquido, o restante da massa, 1/3, era adicionada até que fosse completado o tempo total de granulação), e adição pontual via seringa dosadora. Em todos os três métodos a batelada se iniciava e após 20 s era acrescentado o fluido. O tempo de adição do fluido dependia da relação fluido/sólido adotada para cada experimento. A granulação se prolongava após a adição do fluido ligante até o tempo estipulado para o experimento. Os autores concluíram que o método, utilizando *spray*, é o mais adequado para a aplicação do fluido ligante. Os experimentos foram realizados com uma relação líquido/sólido de 0,125 e o tambor foi carregado com 1,75 kg de material (representando 4,5% de enchimento). Grânulos maiores foram preferencialmente formados, diâmetros variando de 7.000 a 11.000 μm , nos métodos de adição fracionada do material e no método de adição do ligante por seringa. Entretanto, no método considerado como o melhor pelos autores (o ligante foi adicionado por *spray*), a distribuição de tamanhos de partículas foi ampla, gerando partículas com diferentes tamanhos. No método de adição de líquidos considerado ótimo por

Ramachandran et al. (2008), o Fluxo de *Spray* Adimensional (ψ_a) foi de 0,16. No método em que o líquido ligante foi adicionado através de uma seringa a área de superfície dos póis que recebe o *spray* é comparativamente menor que a do método considerado ótimo. Entretanto, a taxa de molhabilidade do ligante e o tamanho das gotas formadas é maior. Como resultado, tem-se um aumento em ψ_a de 0,16 para 1,14. No método de adição fracionada da matéria-prima o valor de ψ_a calculado é aproximadamente o mesmo que no método de distribuição do ligante via *spray*, considerado ótimo, porém, a distribuição granulométrica de partículas resultante foi bem diferente. Neste método de pré-mistura a relação ligante/sólido inicial era maior que no método ótimo de adição de ligante, assim, grânulos em tamanhos maiores eram preferencialmente formados. Na sequência, quando a relação ligante/sólido era diminuída, devido à adição de mais sólidos (1/3), ocorria a formação de camadas de póis finos acima dos grânulos já formados anteriormente, que eram grandes e com superfície molhada. A definição do Fluxo de *Spray* Adimensional (ψ_a) é mostrada no ANEXO B.

2.3.3.6 – Efeito da distribuição dos sais e da secagem na Dureza dos Grânulos

Quando o ligante contém sólidos em solução, as forças envolvidas que mantêm as partículas unidas, formando o aglomerado se modificam quando ocorre qualquer modificação na tensão superficial do soluto. Desta forma, o efeito desta solução de ligante durante e depois da secagem manifestará mudanças significativas no comportamento do grânulo, na sua estrutura interna e nas forças que mantêm o aglomerado unido. Quando a secagem é iniciada, independente da quantidade de água e da saturação do grânulo, a água superficial é evaporada, e inicia-se um movimento da solução de ligante do centro para a extremidade da partícula, regido pela difusão. Durante a difusão, o ligante, contendo os sais dissolvidos é arrastado e os sais são novamente dissolvidos em outras camadas mais externas dos grânulos, e assim vai se processando a difusão. Quanto menos sal migra para as camadas mais externas, ou seja, quanto mais sal permanece nas camadas internas dos grânulos, maior será a dureza do produto final. Newitt e Papadopoulos (1959) mostraram que grânulos com 56% dos sais no núcleo apresentaram durezas de 86 ozs/sq.in, enquanto que os grânulos com apenas 12% dos sais no núcleo, apresentaram durezas de 7 ozs/sq.in. Já os grânulos com 44% dos sais no núcleo, obtiveram durezas intermediárias, de 64 ozs/sq.in. Este método, no entanto só é válido com quantidade de água limitada de ligante, e não pode ser utilizado quando a quantidade de ligante é suficiente para saturar a água inicialmente presente no grânulo. Para examinar este

efeito com detalhes Newitt e Papadopoulos (1959) prepararam grânulos grandes formados por areia e solução de cloreto de sódio com diferentes concentrações e os secaram em um forno elétrico em temperaturas pré-determinadas. A distribuição dos sais nos granulados secos foram determinadas por leituras superficiais de finas camadas concêntricas, e assim foram estimados o conteúdo de sais em cada uma destas camadas. Os resultados mostraram que os sais se concentraram em camadas próximas a superfície dos grânulos (aproximadamente de 2 à 10% de distância da superfície, considerando que o centro da partícula estava a 100% de distância da superfície) e que a distribuição dos sais no centro dos grânulos era relativamente uniforme. Enquanto a areia e o cloreto de sódio formavam uma única estrutura fundida na casca do grânulo, com alta dureza e compactação, o centro do grânulo é formado por poucos destes vínculos entre o cloreto e a areia apenas localizados em partes aleatórias do grânulo.

Em relação à dureza, esta casca formada superficialmente é a principal responsável pela dureza final do produto, sendo que o centro, praticamente não tem influência, ou influencia muito pouco. Se existe a necessidade de aumentar a dureza dos grânulos, algo deverá ser feito para que os sais se distribuam de forma mais uniforme no centro do grânulo.

Experimentos de secagem realizados em diferentes temperaturas por Newitt e Papadopoulos (1959) mostraram haver uma grande influência na dureza final dos granulados. A dureza dos grânulos aumentou com o aumento da temperatura de secagem, e, este aumento ficou mais evidente para temperaturas de secagem maiores que a temperatura de ebulição da solução. Segundo os autores, este aumento na dureza é consequência das modificações que ocorrem na distribuição dos sais e na estrutura externa (casca) do grânulo. Além disto, durante uma secagem lenta mais sais acumulam na parte externa do grânulo (casca) enquanto que, na secagem rápida, menores quantidades de sal saem do núcleo em direção a superfície do grânulo.

Outra característica importante observada pelos autores por microscópio, é que, a secagem rápida produz uma camada homogênea e fina de cristais de sal e areia bem compactada. Já a secagem lenta, produz cristais grandes que crescem irregularmente entre as partículas de areia, forçando-as a se separarem. Muitas vezes estes cristais são maiores até mesmo que as próprias partículas de areia, enquanto que os cristais formados nas temperaturas de secagem altas, parecem simplesmente preencher os espaços vazios entre as partículas.

2.4 – Zona de Granulação

De forma geral e simplificada pode-se observar que o crescimento dos grânulos depende da presença de uma fase líquida, e a quantidade de sólidos solúveis depende da temperatura do sistema.

Para produzir um determinado tipo de fertilizante granulado deverão ser observados os seguintes critérios básicos:

- As matérias-primas utilizadas deverão ser agronomicamente aceitáveis;
- Os ingredientes deverão ser suficientemente solúveis para permitir a formação da fase líquida requerida para a granulação;
- As matérias-primas (ácidas e básicas) deverão ser combinadas nas proporções corretas para que o produto final fique com pH no *range* recomendado. O objetivo básico de todo processo de granulação é produzir um produto o mais uniforme possível no que diz respeito as suas características físicas e constituição química do produto granulado.

A Norsk Hydro desenvolveu uma técnica de investigação que relaciona a temperatura do sólido, a umidade e as condições ótimas de granulação, que podem ser generalizadas para qualquer sistema de granulação. Esta curva foi construída através de resultados experimentais de granulações em tambor em batelada, em uma dada temperatura, adicionando água ao sistema até que fosse atingida uma distribuição granulométrica desejada. A temperatura era analisada, assim como o tamanho das partículas e sua fase líquida. Cada ponto da curva era traçado considerando a distribuição granulométrica resultante em função da fase líquida utilizada nas granulações, para diferentes temperaturas.

Kiiski (2011) mostra que a granulação pode ser expressa como uma função da temperatura de granulação e umidade do material. Desta forma, para cada umidade é possível encontrar uma temperatura de trabalho ideal, em que a produção da granulação pode ser maximizada. Quando a granulação sai do seu estado estacionário, o balanço de massa e de energia do sistema se alteram, e, conseqüentemente, o sistema se desloca em relação à sua Zona de Granulação. Na Figura 2.13, considerando um sistema operando no ponto “o” da curva, dentro da zona de granulação ideal e, adicionando água ao sistema, ele tenderá a formar grossos, visto que se deslocará no sentido do número “1”. Se for adicionado vapor ao sistema, a umidade e a temperatura aumentam e, seu equilíbrio se deslocará para a região indicada pelo número “2”. Desta forma observa-se que a adição de vapor é uma forma eficaz

de se aumentar o tamanho dos grãos, visto que ele interferirá, não só na umidade do sistema, mas também colaborará para o aumento de temperatura.

Por outro lado, ainda analisando a Figura 2.13, o aumento da quantidade de reciclo reduziria a umidade no sistema e em alguns casos, também a temperatura, deslocando o equilíbrio para o ponto “3”, levando ao excesso de finos na granulação. Da mesma forma, a redução da temperatura do reciclo levaria a granulação para o ponto “4”, onde, também ocorreria um excesso de formação de finos.

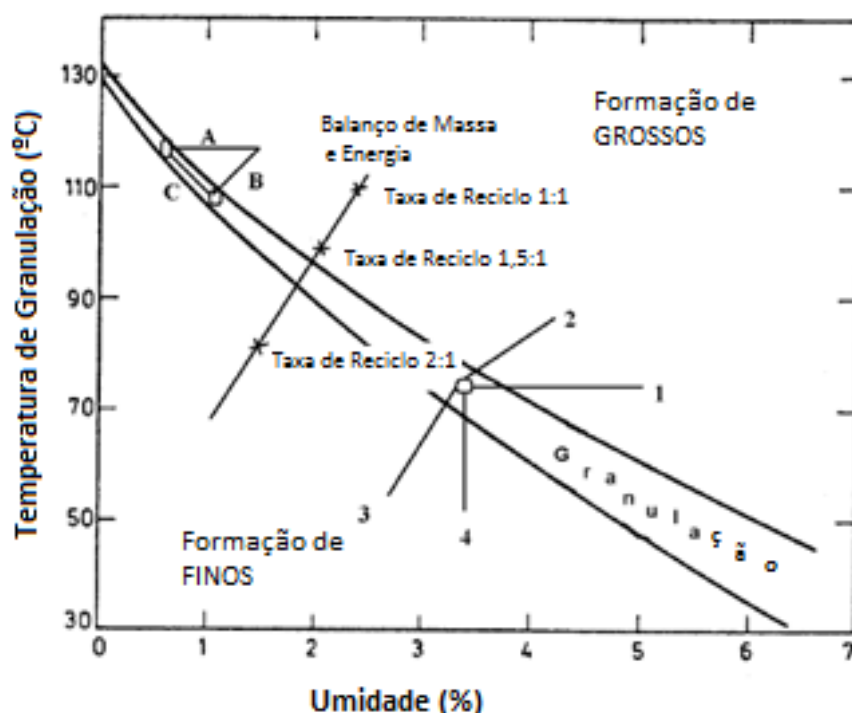


Figura 2.13 – Zona de Granulação em função da temperatura de granulação e umidade. Fonte: Kiiski (2011)

No caso de mudanças simultâneas em mais de um parâmetro, os efeitos de cada um deles deverão ser avaliados separadamente. Por exemplo, estando no ponto a esquerda de “A”, dentro da zona ideal de granulação e, aumentando a adição de líquidos, ocorrerá o deslocamento deste ponto até o ponto “A”, caracterizado por excesso de formação de grossos, ou seja, *over granulação*. Para contornar este quadro e voltar a zona ideal pode-se, por exemplo, aumentar a taxa de reciclo, atingindo o ponto “B”, novamente dentro da Zona de granulação, porém, em outro ponto de equilíbrio. O somatório destas duas mudanças é representado pelo eixo “C” (Figura 2.13).

O reciclo tem uma grande e fundamental importância para manter o sistema de granulação em equilíbrio. A forma pela qual variações no reciclo desequilibram totalmente o

sistema pode ser notada pela curva do balanço de massa e energia, mostrada na Figura 2.13, indicando diferentes taxas de reciclo para um mesmo sistema de granulação. Como pode ser observado, o aumento na taxa de reciclo leva a geração de cada vez mais finos, visto que, menor será a temperatura e a umidade do sistema de granulação.

Na prática, a zona de granulação pode ser considerada levemente abaixo da indicada na Figura 2.13, pois, é desejável granular com um excesso de finos à sobrecarregar os moinhos, com um excesso de grossos, gerando mais custos de operação e correndo o risco de perda de eficiência de moagem que gerará mais grossos, num ciclo vicioso. E, além disto, é relativamente normal, para alguns sistemas, que a granulação continue ocorrendo no secador. Assim sendo, a granulação um pouco a baixo da zona ideal, compensaria este aumento de granulometria que pode vir a ocorrer dentro do secador.

2.5 – Técnicas de Otimização

A otimização de um produto ou processo pode ser definida como a busca racional de uma solução, através de algoritmos numéricos, cujo objetivo é encontrar uma solução ótima de forma sistemática, segundo especificações de um ou mais objetivos e limitações iniciais, podendo estas serem impostas pelo sistema, como as limitações relativas às condições físicas, ou serem baseadas em especificações que se deseja alcançar (KALID, 2004).

Através da otimização é possível reduzir custos, melhorar técnicas e operações e ainda maximizar ou minimizar características desejáveis ou indesejáveis no produto obtido, ou ainda, gerar condições intermediárias que atendam diversas necessidades conflitantes de um dado processo ou produto.

Durante a formulação de um problema que se deseja otimizar é fundamental descrever a função objetivo ou funções objetivos, da forma mais precisa possível, pois ela determinará a qualidade da resposta da otimização. A Função Objetivo (FO) é composta por uma ou mais funções matemáticas que descreve o desempenho da variável resposta em função das variáveis independentes consideradas no problema, Silva (2007).

Além disto, na formulação do problema deverão ser inseridas as restrições a serem atendidas. Para isto, é necessário manipular as variáveis independentes, ou seja, deve-se mudar alguma condição operacional para que o ótimo seja atingido, de forma que, o resultado da otimização, deverá maximizar ou minimizar a FO e simultaneamente, atender as restrições impostas ao sistema.

2.5.1 – Método da Programação Quadrática Sequencial (SQR)

Existem várias técnicas para resolver problemas de otimização. A programação quadrática sequencial (SQR) tem se mostrado muito eficiente na resolução de problemas de programação não lineares, baseados em gradientes (Nocedal e Wright, 1999). Basicamente, o método SQR consiste na aproximação sequencial de um problema de programação não linear em um problema de programação quadrática. Como simplificação, as restrições das variáveis não lineares são consideradas lineares (Teles e Gomes, 2010).

Nesta metodologia, como em qualquer outra baseada em gradientes, durante o processo de busca da solução ótima, são calculadas as derivadas, tanto da função objetivo (FO), quanto dos vínculos ou restrições. Desta forma, no Método SQR o problema de otimização pode ser expresso conforme a Equação (2.22).

$$\min f(x) \quad (2.22)$$

Sujeita às condições:

$$h(x) = 0 \quad (2.23)$$

$$g(x) \leq 0 \quad (2.24)$$

No Método SQR o problema é resolvido iterativamente, sendo a solução em cada passo obtida pela solução de uma aproximação de um problema não linear na qual o objetivo ($f(x)$) é substituído por uma aproximação quadrática e as restrições não lineares $h(x)$ e $g(x)$ são substituídas por aproximações lineares. Assim sendo, cada interação gera um problema de interação quadrática (QP) e, para a k -ésima interação, ter-se-á o problema representado pela Equação (2.25), sujeita às restrições indicadas pelas Equações 2.26 e 2.27.

$$\min \nabla^T f(x^k)d + \frac{1}{2} d^T H(x^k, \phi^k, \mu^k) d \quad (2.25)$$

$$h(x^k) + \nabla^T h(x^k) d = 0 \quad (2.26)$$

$$g(x^k) + \nabla^T g(x^k) d \leq 0 \quad (2.27)$$

Cada interação é feita, de forma a resolver o problema QP na melhor direção de busca a partir do ponto x^k e então progredir para interação do próximo ponto $x^{k+1} = x^k + a_k d^k$. O valor ótimo do passo é $a_k = 1$, porém, para garantir as propriedades de convergência global do método, são também determinados os valores de $a_k \in (0,1]$.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental empregada nos experimentos deste trabalho foi baseada em anos de experiência na indústria de fertilizantes de um grupo técnico que encontrou, no decorrer de muitos anos de trabalho, a forma mais representativa de granular em bancada. Somada a esta vasta experiência, foram adicionadas metodologias acadêmicas, como o Planejamento Composto Central, que permitiu a interpretação de dados, bem como a análise dos efeitos das variáveis isoladas, quadráticas e combinadas através do menor número de experimentos possíveis, aliadas a otimizações por meio de análises Multirespostas. Como resultado, obteve-se experimentos que uniram características de processo tendo em vista as dúvidas recorrentes do dia-a-dia da indústria, aliadas à metodologia científica.

3.1 – Unidade Experimental

3.1.1 – Tambor Granulador

As granulações foram realizadas utilizando um granulador tipo tambor rotativo de polipropileno (PP), revestido internamente com borracha natural, medindo 350 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento (Figura 3.1). O tambor possuía anel de retenção de 120 mm de altura, e foi construído de tal forma que possibilitasse a colocação das matérias primas, a retirada do produto final, a instalação e retirada para limpeza do *sparger* de vapor e do bico *spray* de água ácida. Além disto, o anel possibilitou a realização de inspeções visuais das granulações durante os experimentos, assim como a avaliação da distribuição do produto dentro do granulador.



Figura 3.1 – Foto do tambor granulador.

O granulador é equipado com motor de 4 cv de potência e inversor de frequência WEG, modelo CFW 08. O inversor de frequência possibilitou a realização de experimentos com diferentes velocidades de rotação do tambor, e, conseqüentemente, diferentes porcentagens da velocidade crítica. Para a avaliação da correlação existente entre a frequência do inversor e a rotação do granulador foram avaliadas frequências de 48 à 110 Hz, sendo que, cada avaliação foi realizada em triplicata, gerando a equivalência mostrada na Figura 3.2.

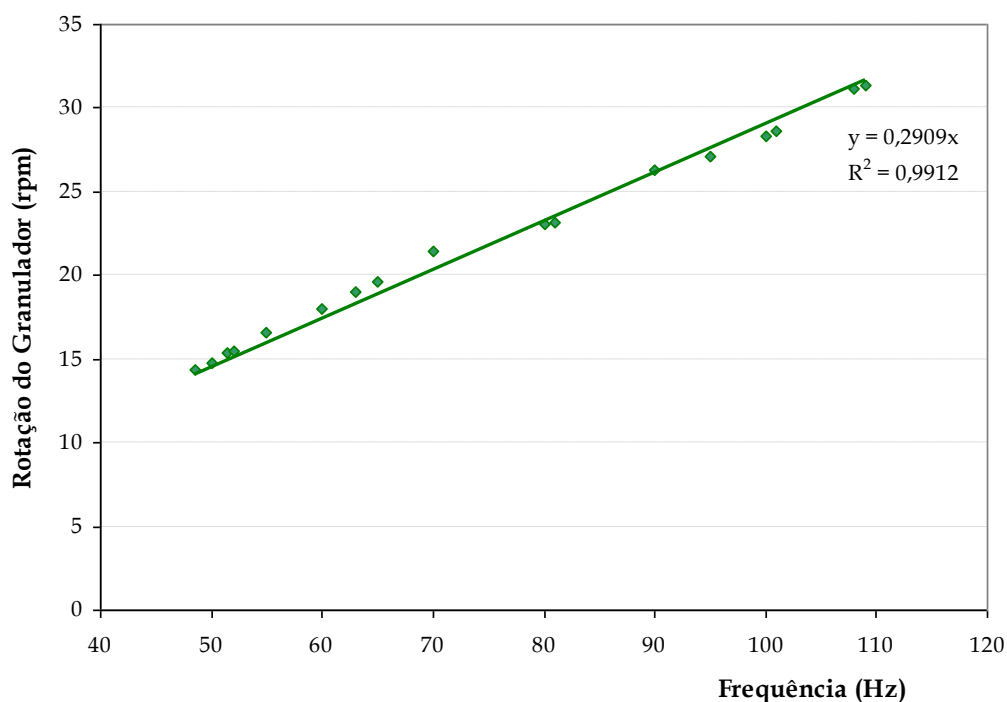


Figura 3.2 – Correspondência entre a frequência (em Hertz) do inversor de frequência do motor e da rotação do tambor-granulador.

3.1.2 – Suprimento de vapor

Vapor saturado era suprido ao sistema através de um Vaporetto® com pressão de 3-4 kgf/cm². Este equipamento permite controle de vazão suficiente para assegurar que a fase líquida fosse suprida no tempo determinado para cada experimento em particular.

O Vaporetto® foi instalado em cima de uma balança da marca Toledo, modelo 9094C/5, possibilitando a medição da quantidade de vapor acrescentado em cada granulação, assim como ter uma previsão da vazão de vapor em cada experimento. A vazão máxima permitida pelo equipamento era de 50 g/min.

O *sparger* de vapor foi feito em aço inox, com tubo de 1/4", possuindo 11 furos de 1mm cada. O espaçamento entre os furos é de 175 mm.

3.1.3 – Suprimento de água ácida

A água ácida utilizada nas granulações era uma mistura contendo 1:1 v.v de ácido fosfórico 52% e água destilada. Para bombeamento da água era utilizada uma bomba peristáltica da marca Watson Marlow, modelo 505S, com inversor de frequência, permitindo diferentes rotações, e, conseqüentemente, diferentes vazões. Já a injeção da solução ácida dentro do granulador era feita através de um bico *spray* simples tipo leque, inclinado 30° em relação à vertical, sendo que a zona de adição de vapor e água ácida era a mesma.

Para averiguar a capacidade mínima da bomba, de forma a manter um leque no bico *spray* (em vazões mais baixa ocorre apenas gotejamento), foi avaliada a vazão, para diferentes rotações do rotor da bomba (Tabela 3.1). Desta forma, trabalhou-se com rotações da bomba acima de 7 rpm.

Tabela 3.1 – Relação entre vazão de água ácida e rotação da bomba peristáltica

Rotação (rpm)	Q (ml/min)	Característica
15	61	Leque
10	39	Leque
7	28	Leque
5	20	Gotas
2	10	Gotas

3.2 – Descrição dos Experimentos

Antes de ser iniciado cada dia de experimentos era necessário realizar 01 granulação com excesso de vapor, para aquecimento prévio do tambor, reduzindo erros ocasionados pela diferença de temperatura da granulação do primeiro experimento do dia.

Os experimentos foram conduzidos em batelada, e as zonas de mistura, reação (adição de líquidos) e compactação do granulador foram determinadas através da previsão da porcentagem de tempo que o produto leva para percorrer cada uma destas zonas em um granulador industrial. Foi admitido um tempo de mistura correspondente a 10% do tempo de granulação. O tempo de adição de líquidos foi equivalente a 50% do tempo total de

granulação, e a zona de compactação equivalente a 40% do tempo total da granulação. Para simular um granulador contínuo, as matérias primas eram inseridas no tambor, em seguida o inversor do tambor era ligado e iniciava-se a contagem do tempo de granulação: 10% do tempo total era utilizado apenas para misturar as matérias-primas dentro do tambor. Passado este período, a granulação entrava na sua segunda etapa, onde iniciava-se a adição de líquidos no granulador. Nesta segunda etapa a solução de água ácida e o vapor eram adicionados de acordo com as quantidades estipuladas para fase líquida em cada experimento. O tempo de adição de líquidos foi de 50% do tempo total da granulação. Na 3ª etapa da granulação o suprimento de vapor e água ácida era cortado, para dar início a compactação. Admitiu-se que o tempo desta fase era de 40% do tempo total da granulação. Após passar pelas três etapas, o inversor era desligado e estava concluído o experimento.

Finalizado o experimento, uma pequena alíquota era retirada do granulador, para análise de pH e acidez, colocada em tubos com tampa de rosca e levados ao dessecador, para posterior análise. Em seguida, o tambor era totalmente descarregado. Todo material retirado era levado para a bancada de teste, aonde era efetuada uma secagem superficial (apenas para retirada do excesso de umidade da superfície do grânulo) por cerca de 30 s, utilizando-se pistola quente. Toda a massa era então quarteada. A primeira parte era separada e realizada análise granulométrica. Uma segunda parte era armazenada, como contra-amostra. A terceira parte tinha uma pequena quantidade de material nas malhas # 7 e # 8, pesava-se 30 g e em seguida iniciava-se a secagem utilizando-se um pequeno secador tipo jet, com ar à 95°C, por 10 min. Uma parte da amostra era retirada do secador e armazenada e, no dia seguinte, era efetuada a análise de dureza. A outra parte era colocada em frascos com rosca e realizadas análises de água livre e acidez. A quarta parte quarteada era descartada.

Um desenho esquemático contendo as principais etapas dos experimentos é mostrado na Figura 3.3.

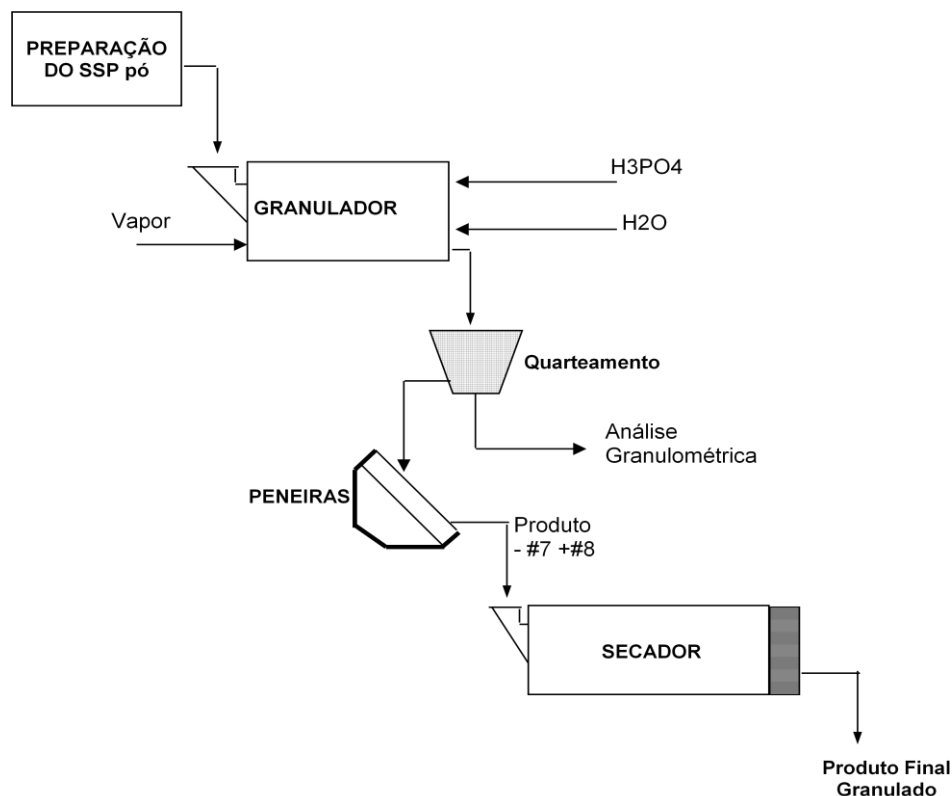


Figura 3.3 – Esquema geral mostrando as etapas principais dos experimentos.

3.3 – Materiais

3.3.1 – Super Simples Pó

O Super Simples pó utilizado durante o Planejamento 01 e 02 foi fabricado com rocha Araxá (origem ígnea) na Unidade de Acidulação de Cubatão. O SSP foi caracterizado quanto à contaminantes, teores e distribuição granulométrica. Durante os 26 experimentos do 1º planejamento, o SSP utilizado foi estocado em geladeira, para que a acidez variasse o mínimo possível no decorrer dos ensaios. No Planejamento 03 uma das variáveis era justamente a acidez do SSP, e, para que fosse possível fazer esta avaliação foram coletados 02 tipos diferentes de SSP: um recém produzido e outro com 2 dias de cura, feitos com um mesmo lote de concentrado apatítico originário também de Araxá. As amostras foram divididas e tiveram parte delas guardadas em geladeira e outra parte estocadas no laboratório. Duas vezes por dia eram analisadas a acidez de todas as amostras, e a composição do SSP pó utilizado nos experimentos era realizada de tal forma a se obter a acidez final desejada. No Planejamento 03 foi utilizado SSP pó oriundo de rocha Araxá, acidulada nesta mesma

unidade. Os procedimentos de conservação do material foram os mesmos utilizados no Planejamento 01.

A conservação das características do SSP pó, durante toda a execução do Planejamento foi um grande desafio. Dezenas de granulações foram perdidas, e várias tentativas foram feitas, com o intuito de manter estáveis a acidez e a umidade do SSP pó. A conservação em geladeira foi a única que propiciou integridade química durante os dias necessários para execução do planejamento.

3.3.2 – Reciclo

Para a composição das matérias primas da granulação foi utilizado reciclo industrial, obtido em uma das Granulações de Cubatão, durante a produção 00 20 00, para os Planejamentos 01 e 02. Para o Planejamento 03 foi utilizado reciclo de 00 20 00 industrial proveniente de uma das unidades de granulação da Unidade Araxá. O reciclo foi caracterizado através de análises granulométricas (Tabela 3.2) e foi utilizada esta mesma distribuição em todos os Planejamentos, de forma a manter esta característica constante em todos os experimentos.

Tabela 3.2 – Distribuição granulométrica do reciclo utilizado nas granulações em bancada.

Distribuição Granulométrica do Reciclo (% massa)		
- #9 + # 12	2,00 mm > D > 1,41 mm	30%
- # 12 + # 16	1,41 mm > D > 1,00 mm	40%
- # 16 + # 32	1, 00 mm > D > 0,50 mm	25%
- # 32 + Fundo	D < 0,50 mm	5%

3.4 – Definições para Cálculo

3.4.1 – Cálculo da Eficiência de Granulação

Foi definida como Eficiência de Granulação, a quantidade de produto, em massa, que apresentava granulometria - #6 + #9 no final dos experimentos. Ou seja, a porcentagem do produto que saiu do granulador dentro da especificação granulométrica desejada para o produto final. O cálculo da eficiência de granulação foi feito de acordo com a Equação (3.1).

$$Eficiência\ de\ Granulação(\%) = \frac{(M_{(-\#6+\#7)} + M_{(-\#7+\#8)} + M_{(-\#8+\#9)})}{M_t} \times 100 \quad (3.1)$$

em que $M_{(-\#6+\#7)}$ é a massa do produto granulado com tamanho passante na malha 6 e retido na malha 7; $M_{(-\#7+\#8)}$ é a massa do produto granulado com tamanho passante na malha 7 e retido na malha 8; $M_{(-\#8+\#9)}$ é a massa do produto granulado com tamanho passante na malha 8 e retido na malha 9 e M_t é a massa total de produto granulado.

3.4.2 – Cálculo da Fase Líquida

O cálculo da fase líquida utilizada nas granulações foi realizado de acordo com os fatores empíricos já apresentados na Tabela 2.2. Nesta metodologia empírica para o cálculo da fase líquida são consideradas as contribuições de cada matéria-prima multiplicada pela quantidade (em massa) utilizada (Equação 3.2).

$$Fase\ Líquida = \frac{(SSP_{pó} \times Acidez_{SSP_{pó}}) + (SSP_{pó} \times H_2OLivre_{SSP\ pó})}{SSP_{pó} + Reciclo} + \frac{(H_3PO_4 \times 1,0) + (H_2O \times 1,0) + \frac{(vapor \times 2,0)}{0,5}}{SSP_{pó} + Reciclo} \quad (3.2)$$

Sendo:

$SSP_{pó}$ – massa de SSP pó utilizada na granulação;

$Acidez_{SSP_{pó}}$ – acidez do SSP pó utilizado na granulação;

$H_2OLivre_{SSP\ pó}$ – água livre do SSP pó;

H_3PO_4 – massa de ácido fosfórico adicionada na granulação;

H_2O – massa de água adicionada na granulação;

$vapor$ – massa do vapor adicionado na granulação;

$Reciclo$ – massa de reciclo utilizada na granulação.

3.4.3 – Cálculo da Porcentagem da Velocidade Crítica de Rotação do Tambor

O cálculo da velocidade de rotação crítica do tambor de bancada utilizado para execução dos experimentos foi feita de acordo com a Equação 2.20. Considerando que o diâmetro do granulador de bancada era 0,350 m, a velocidade de rotação crítica do mesmo era de 71,5 rpm.

Conforme já descrito no Item 2.3.3.1, vários trabalhos acadêmicos e industriais citam que o melhor contato entre as partículas dentro do leito ocorre para velocidades no intervalo de 30 – 50% da velocidade crítica (v.c.). Portanto, estipulou-se que a faixa de investigação experimental seria de velocidades do granulador variando de 31,6 à 44,4 % v.c. Ou seja, rotações entre 22,5 e 32,0 rpm.

3.5 – Planejamentos Experimentais

Como mencionado anteriormente, para coleta dos dados experimentais, foram feitos 03 Planejamentos, tendo sido avaliadas no total 07 variáveis independentes. Os Planejamentos foram montados conforme mostrado na Tabela 3.3. Com os resultados em mãos, foi possível avaliar a interferência das condições de processo, de dosagem e características de matérias-primas na distribuição granulométrica das partículas granuladas e resistência mecânica dos grãos.

Tabela 3.3 – Variáveis avaliadas e características dos Planejamentos realizados utilizando-se a técnica do Planejamento Composto Central (PCC) e regressão múltipla.

	Plan. 01	Plan. 02	Plan. 03
Fase Líquida	X		
Rotação do Tambor	X		X
Tempo de Granulação	X		X
Enchimento do Tambor	X		
Acidez do SSP pó		X	
Taxa de Reciclo		X	X
Quantidade de Neutralizante		X	
Alpha para Ortogonalidade	1,483	1,287	1,287
Réplicas no Ponto Central	2	2	2
Total de Experimentos	26	16	16

3.5.1 – Planejamento 01

No primeiro planejamento experimental foram estudadas a influência de 04 variáveis ($k=4$, X_1 =velocidade de rotação do tambor; X_2 =fase líquida; X_3 =tempo de granulação; X_4 =grau de enchimento do tambor), por meio de um PCC com duas réplicas no ponto central ($n_\alpha=2$) e o valor de α (nível extremo do planejamento) definido pela ortogonalidade da matriz de variância foi de 1,483.

Os níveis codificadores das variáveis foram definidos segundo a Equação genérica (3.3).

$$X_n = \frac{\delta(n) - \delta(0)}{\frac{\delta(1) - \delta(-1)}{2}} \quad (3.3)$$

Sendo X_n a variável adimensional e $\delta(n)$ a variável dimensional.

A matriz dos experimentos do Planejamento 01 é mostrada na Tabela 3.4. As respectivas conversões de variáveis dimensionais para dimensionais são mostradas nas Equações (3.4) a (3.7) e na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Matriz de Experimentos do Planejamento 01 adimensional construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 04 variáveis independentes e 02 réplicas no centro.

Experimento	X1 % Vel Crítica	X2 Fase Líquida	X3 Tempo de Granulação	X4 % enchimento
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	$-\alpha$	0	0	0
18	α	0	0	0
19	0	$-\alpha$	0	0
20	0	α	0	0
21	0	0	$-\alpha$	0
22	0	0	α	0
23	0	0	0	$-\alpha$
24	0	0	0	α
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0

$$X_1 = \frac{vc - 38\%}{\frac{42\% - 34\%}{2}} \quad (3.4)$$

$$X_2 = \frac{FL - 475}{\frac{500 - 450}{2}} \quad (3.5)$$

$$X_3 = \frac{t_{GRAN} - 6min}{\frac{8min - 4min}{2}} \quad (3.6)$$

$$X_4 = \frac{\%ench - 12,1\%}{\frac{14,6\% - 9,6\%}{2}} \quad (3.7)$$

Tabela 3.5 – Planejamento 01.

	X1	X2	X3	X4
-α	32%	438	3 min	8,4%
-1	34%	450	4 min	9,6%
0	38%	475	6 min	12,1%
+1	42%	500	8 min	14,6%
+α	44%	512	9 min	15,8%

3.5.2 – Planejamento 02

No segundo planejamento experimental foram estudadas a influência de 03 variáveis ($k=3$, X_1 =acidez do SSP pó; X_2 =taxa de reciclo; X_3 =quantidade de óxido), por meio de um PCC com duas réplicas no ponto central ($n_\alpha=2$) e o valor de α definido pela ortogonalidade da matriz de variância foi de 1,287. Os níveis codificadores das variáveis foram definidos segundo a Equação (3.3).

A matriz dos experimentos do Planejamento 02 é mostrada na Tabela 3.6. E as respectivas conversões de variáveis adimensionais para dimensionais são mostrados nas Equações (3.8) a (3.10) e na Tabela 3.7.

Tabela 3.6 – Matriz de Experimentos do Planejamento 02 adimensional construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 03 variáveis independentes e 02 réplicas no centro.

Experimento	X1	X2	X3
	Acidez SSP pó	Reciclo (Rec/SSP)	Óxido
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-α	0	0
10	α	0	0
11	0	-α	0
12	0	α	0
13	0	0	-α
14	0	0	α
15	0	0	0
16	0	0	0

$$X_1 = \frac{Acidez_{SSPpó} - 9,8\%}{\frac{11,5\% - 8,0\%}{2}} \quad (3.8)$$

$$X_2 = \frac{Reciclo - 1,0}{\frac{1,8 - 0,3}{2}} \quad (3.9)$$

$$X_3 = \frac{óxido - 16 \text{ kg / t}}{\frac{27 \text{ kg / t} - 5 \text{ kg / t}}{2}} \quad (3.10)$$

Tabela 3.7 – Planejamento 02.

	X1	X2	X3
-α	7,5%	0,0	2 kg/t
-1	8,0%	0,3	5 kg/t
0	9,8%	1,0	16 kg/t
+1	11,5%	1,8	27 kg/t
+α	12,0%	2,0	30 kg/t

3.5.3 – Planejamento 03

No terceiro planejamento experimental foram estudadas a influência de 03 variáveis (k=3, X1=taxa de reciclo; X2=velocidade de rotação do tambor; X3=tempo de granulação),

por meio de um PCC com duas réplicas no ponto central ($n_\alpha=2$) e o valor de α definido pela ortogonalidade da matriz de variância foi de 1,287. Os níveis codificadores das variáveis foram definidos segundo a Equação (3.3).

A matriz dos experimentos do Planejamento 03 é mostrada na Tabela 3.8. E as respectivas conversões de variáveis adimensionais para dimensionais são mostrados nas Equações (3.11) a (3.13) e na Tabela 3.9.

Tabela 3.8 – Matriz de Experimentos do Planejamento 03 adimensional construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 03 variáveis independentes e 02 réplicas no centro.

Experimento	X1	X2	X3
	Taxa Reciclo	% velocidade crítica	Tempo Granulação
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	$-\alpha$	0	0
10	α	0	0
11	0	$-\alpha$	0
12	0	α	0
13	0	0	$-\alpha$
14	0	0	α
15	0	0	0
16	0	0	0

$$X_1 = \frac{\text{Reciclo} - 1,0}{\frac{1,8 - 0,3}{2}} \quad (3.11)$$

$$X_2 = \frac{vc - 38,0\%}{\frac{43,0\% - 33,0\%}{2}} \quad (3.12)$$

$$X_3 = \frac{t_{GRAN} - 6,7 \text{ min}}{\frac{9 \text{ min} - 4,4 \text{ min}}{2}} \quad (3.13)$$

Tabela 3.9 – Planejamento 03.

	X1	X2	X3
-α	0,0	31,6%	3,7 min
-1	0,3	33,0%	4,4 min
0	1,0	38,0%	6,7 min
+1	1,8	43,0%	9,0 min
+α	2,0	44,4%	9,7 min

3.6– Análises Físicas e Químicas

A distribuição granulométrica foi feita utilizando-se granulômetro CILAS[®] a laser, modelo 1064, no Laboratório de Processos do Complexo Mineroquímico da Vale Fertilizantes de Cajati. O líquido utilizado para suspensão do SSP pó foi álcool etílico P.A..

As análises dos contaminantes e teores foi realizada no Laboratório de Qualidade do Complexo Mineroquímico da Vale Fertilizantes S/A de Araxá, utilizando espectrômetro de fluorescência de Raio X da marca Panalytical, modelo Axios, com tubo de potência de 4.000 W.

As análises e acidez e H₂O livre foram realizadas de acordo com metodologia do IFDC (IFDC Fertilizer Analytical Manual, 1996). As mesmas foram feitas no Complexo Industrial de Cubatão da Vale Fertilizantes S/A.

Para análise de acidez 0,5 g de granulado eram dissolvidas em 100 ml de água destilada e esta mistura era titulada com NaOH 0,1 N, até pH = 4,5. O cálculo da acidez livre do produto era realizado através da Equação (3.14).

$$Acidez = V_2 \cdot Fc \cdot \frac{0,98}{m_a} \quad (3.14)$$

sendo V_2 o volume gasto na segunda titulação (ml); Fc o fator correção de NaOH 0,1 N; m_a a massa da amostra (g).

Para análise de água livre do produto 2,5 g eram maceradas e colocadas em estufa com ventilação a 105°C por 50 min. As massas antes e depois da secagem em estufa eram pesadas e a quantidade de água evaporada era verificada.

As análises de dureza foram realizadas no Complexo Mineroquímico da Vale Fertilizantes S/A de Araxá utilizando-se durômetro Nova Ética Automático, Modelo 298-AT. Para as análises de durezas eram utilizados 30 grânulos e realizada análise estatística dos resultados, para obtenção da média, na qual os “out lyers” eram descartados.

As análises granulométricas foram realizadas utilizando-se peneiras da marca GranUtest, calibradas a cada 6 meses e agitador Bertel, com timer. Sendo que, parte das análises foram realizadas no Complexo Industrial de Cubatão da Vale Fertilizantes S/A e a outra parte Complexo Mineroquímico da Vale Fertilizantes S/A de Araxá. As amostras retiradas do tambor eram quarteadas e tinham sua quarta parte separadas, e, posteriormente levadas ao agitador para que fosse realizada a análise granulométrica. Para isto utilizava-se frequência de 8 Hz e tempo de agitação de 10 min.

3.7 – Análises por Imagens

3.7.1 – Lupa

As fotos dos grânulos foram feitas com lupa da marca MOTIC[®] Digital Microscopic, modelo DM143NTSC System, com câmera digital acoplada com software de imagens disponibilizado no próprio equipamento chamado Motic[®] Images Plus, versão 2.0.

3.7.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Centro de Tecnologia da Vale, em Belo Horizonte. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Philips XL30 equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Oxford Inca, operando a 20kV de aceleração de feixe eletrônico e imageamento de elétrons retroespalhados (BSE).

Para preparação das amostras foi utilizada a fração granulométrica - #7 + #8, a mesma utilizada para determinação da dureza. Alguns grânulos representativos foram analisados “in natura” e outros foram embutidos em resina gerando seções. As seções foram feitas através do processo de monocamada, onde partículas selecionadas de amostras granuladas são posicionadas em uma fita dupla face sobre um substrato liso. Sobre os grãos era montado um molde circular sem fundo, sobre o qual era vertida uma resina acrílica em proporção de 3:1 com catalisador; após a secagem era feito o nivelamento e polimento da superfície com abrasivos de diamante em várias granulométricas. Para observação em microscopia eletrônica, era realizada a metalização dessa superfície, através do recobrimento em um aparelho evaporador de carbono.

Dentre vários grânulos de um mesmo experimento, a escolha dos que seriam analisados por MEV foi feita utilizando uma lupa, através da observação dos aspectos gerais e características daquele experimento, e, em função destas características foram selecionados os grãos seriam realizadas investigações mais detalhadas por MEV com microanálise química por EDS.

3.7.3 – Análise Óptica de Partículas

Além da avaliação da distribuição granulométrica das partículas utilizando-se a metodologia clássica de análise em peneiras, utilizou-se também um analisador óptico de partículas para avaliar, não só a eficiência de granulação, mas também a forma e área específica das partículas geradas nas granulações.

Para tais avaliações, utilizou-se o Analisador Óptico de Partículas da Haver & Broecker (*Photo-Optical Particle Size Analyzer*), Modelo CPA 2-1. Neste equipamento, as cada partícula é escaneada por uma camera digital de alta resolução e uma luz de LED, conectadas a um software de controle.

A esfericidade das partículas calculada por este equipamento é a circunferência calculada pela área projetada da partícula em relação a circunferência de um círculo com a mesma área (Equação 3.15).

$$SPHT = \frac{U_p}{2\sqrt{\pi A_p}} \quad (3.15)$$

Sendo:

$SPHT$ a esfericidade calculada;

U_p a circunferência da área projetada;

A_p a área projetada

A área de superfície é calculada através da classe do tamanho interno das partículas (Equação 3.16).

$$S_v = 6\phi 10\Sigma \left[\frac{(D_{i+1} - D_i)}{\frac{100}{\frac{(d_{i+1} - d_i)}{2}}} \right] \quad (3.16)$$

Sendo:

S_v a área de superfície [cm^2/cm^3];

ϕ o fator de forma (relação entre a área de superfície da partícula medida e a de uma esfera de igual volume). Foi considerado igual a 1 para os cálculos;

d o diâmetro [mm];

D o percentual de volume de partículas analisadas dentro de uma dada subfaixa [%];

i a classe do tamanho de partículas;

n o número da classe do tamanho das partículas (2000).

Para avaliação dos resultados a eficiência da granulação foi definida como a porcentagem em massa do produto que estava dentro da faixa granulométrica desejada. Ou seja, com diâmetro $+ \#6 < \phi < - \#9$, ou $3,3 \text{ mm} < \phi < 2,0 \text{ mm}$. Desta forma, foi possível comparar os resultados de eficiência de granulação obtidos pela metodologia tradicional de peneiras, com os obtidos pelo analisador óptico de partículas.

3.8 – Técnica de Otimização

3.8.1 – Otimização do Planejamento 01

Os resultados do Planejamento 01 foram otimizados utilizando-se o Método da Programação Quadrática Sequencial (SQR). A otimização das respostas foi feita utilizando a sub-rotina *fminsearch* no software Matlab[®], a qual implementa o método Simplex Nelder-Mead. É importante destacar que para cada otimização, foram geradas 5.000 condições iniciais aleatórias dentro do respectivo espaço de projeto, de modo a aumentar a chance de se evitar soluções locais.

Foram realizados estudos de caso com diferentes restrições para dureza e eficiência de granulação, com a finalidade de encontrar as melhores condições de processo que maximizassem estas respostas (dentro dos valores desejados) através da determinação das condições de processo mais viáveis para isto. As restrições avaliadas foram:

- Caso 01: Máxima dureza do granulado com eficiência livre;
- Caso 02: Máxima eficiência de granulação com dureza livre;
- Caso 03: Máxima dureza do produto final, com $48 \% < \text{eficiência} < 52 \%$;
- Caso 04: Máxima eficiência de granulação com $2,5 \text{ kgf} < \text{dureza} < 3,5 \text{ kgf}$.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Planejamento 01

O Planejamento 01 corresponde a um Planejamento Composto Central (PCC) com 04 variáveis e duas réplicas no ponto central, totalizando 26 experimentos. O α para ortogonalidade calculado foi de 1,4826. As variáveis analisadas foram: velocidade de rotação do tambor (em termos de porcentagem da velocidade crítica), fase líquida utilizada na granulação, tempo de granulação e enchimento do tambor (porcentagem de enchimento). O valor numérico de cada variável é mostrado na Tabela 4.1. Os resultados de acidez, pH, água livre do produto final e da saída do granulador e dureza, assim como a acidez do SSP utilizado e a eficiência de granulação de cada experimento, além dos valores de cada variável, são mostrados no APÊNDICE A. No APÊNDICE B são apresentadas fotos das alíquotas de todos os experimentos, para melhor visualização da sensibilidade das granulações às variáveis avaliadas.

A análise dos dados foi feita utilizando-se o Programa Statistica[®] 7, através de regressão múltipla. Os resultados encontrados indicaram forte interferência das variáveis escolhidas nos resultados de dureza e eficiência de granulação. As respostas foram muito satisfatórias, levando em consideração a precisão das medidas e a própria característica do fenômeno da granulação.

Tabela 4.1 – Valores numéricos das variáveis em cada um dos 26 experimentos do Planejamento 01.

	X1	X2	X3	X4	Respostas	
Experimento	% Vel Crítica	Fase Líquida	Tempo de granulação (min)	% enchimento	Dureza (kgf)	Eficiência de Granulação (%)
1	34	450	4	9,6	3,1	45
2	42	450	4	9,6	3,4	48
3	34	500	4	9,6	2,1	31
4	42	500	4	9,6	2,4	16
5	34	450	8	9,6	1,7	47
6	42	450	8	9,6	1,9	39
7	34	500	8	9,6	1,7	23
8	42	500	8	9,6	1,7	14
9	34	450	4	14,6	2,9	39
10	42	450	4	14,6	3,1	15
11	34	500	4	14,6	2,2	9
12	42	500	4	14,6	2,3	4
13	34	450	8	14,6	2,6	37
14	42	450	8	14,6	2,7	45
15	34	500	8	14,6	2,3	2
16	42	500	8	14,6	*	0
17	32	475	6	12,1	2,9	6
18	44	475	6	12,1	2,5	42
19	38	438	6	12,1	2,4	25
20	38	512	6	12,1	2,2	18
21	38	475	3	12,1	2,8	36
22	38	475	9	12,1	1,6	25
23	38	475	6	8,4	2,2	49
24	38	475	6	15,8	2,3	9
25	38	475	6	12,1	2,0	49
26	38	475	6	12,1	2,0	44

* A eficiência de granulação foi zero, ou seja, não resultou em grânulos do tamanho padrão para análise de dureza.

4.1.1 – Dureza

Das variáveis analisadas no Planejamento 1, mostraram-se significativas ($p < 10\%$) na resposta dureza: a Fase Líquida (X2), o tempo de granulação (X3), a porcentagem de enchimento do tambor (X4), a relação quadrática da velocidade de rotação do tambor ($X1^2$) e as interações entre as variáveis Fase Líquida e tempo de granulação ($X2X3$), bem como entre o tempo de granulação e a porcentagem de enchimento do tambor ($X3X4$), conforme é

mostrado Tabela 4.2. O coeficiente de correlação foi de 0,91, considerando que as medidas de dureza entre os grânulos de uma mesma granulação apresentam elevada dispersão e estes desvios tendem a ser maiores quanto maior for a média simples da dureza das 30 amostras, a correlação obtida por meio dos parâmetros apresentados na Tabela 4.2 consegue prever adequadamente a variabilidade da dureza em função das variáveis estudadas.

Tabela 4.2 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta dureza do produto final.

R²: 0,91			Erro padrão de estimativa: 0,17	
Variável	B	Erro padrão de B	t (18)	p-level
Interseção	2,19	0,06	38,97	0,00000
X2	-0,23	0,04	-5,73	0,00002
X3	-0,30	0,04	-7,49	0,00000
X4	0,14	0,04	3,53	0,00238
X1 ²	0,22	0,06	3,83	0,00122
X1X2	0,19	0,05	4,07	0,00072
X3X4	0,23	0,05	5,07	0,00008

Na Figura 4.1 é mostrada a superfície de resposta da dureza em relação à Fase Líquida (X2) e % de enchimento do tambor (X4), sendo que as demais variáveis estão no nível central (X1=0 e X3=0). Observa-se que as maiores durezas foram encontradas nos experimentos com as maiores porcentagens de enchimento do tambor, combinadas com as menores Fases Líquidas de granulação. Observa-se também que para uma mesma porcentagem de enchimento, a menor dureza ocorre com a maior fase líquida de granulação. Este resultado é coerente, pois, quanto mais cheio estiver o granulador, maiores são as chances de ocorrências de colisões efetivas, maior o contato, rolamento, atrito e quebra entre partículas, propiciando quebra e formações consecutivas, com atrito entre as superfícies dos grânulos, que promovem uma espécie de “lixamento” do anel externo, polindo-o e reduzindo as tortuosidades de superfície. Apesar da fase líquida ser uma peça chave na solubilidade dos sais, e, portanto, na formação do “esqueleto” cristalino, em grandes quantidades, ela prejudica a secagem, e, conseqüentemente a dureza dos grãos. Fases Líquidas maiores facilitam a granulação, mas acima de certos valores podem causar a formação de excesso de grossos. Por outro lado, quanto maior a quantidade de água utilizada para granular, maior será a dificuldade de secagem, podendo, portanto, comprometer a resistência física dos grãos. Segundo Newitt e Papadopoulos (1959), a secagem rápida, leva a retirada de água entre as partículas de forma cristalizar os sais solúveis em emaranhados que conferem maior dureza

aos grânulos, enquanto que na secagem mais lenta os cristais dos sais teriam mais tempo de se solidificarem, já que a água evapora lentamente, formando sais com cristais mais quebradiços, com distribuição muito mais heterogênea (maiores concentrações quanto mais próximo da superfície, devido à difusão lenta dos sais do interior até a parte mais externa dos grãos).

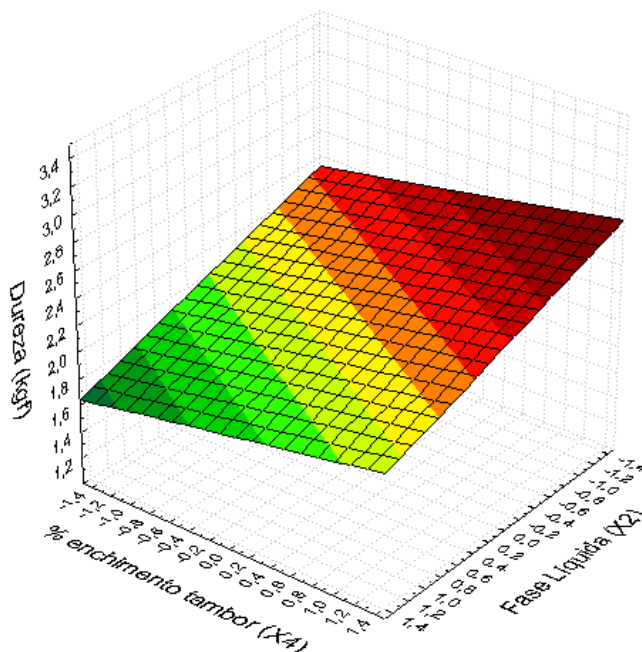


Figura 4.1 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Fase Líquida (X2) e % de enchimento do tambor (X4) e demais variáveis no nível central.

Foi observado que, para uma mesma fase líquida a dureza aumenta com o aumento do enchimento do tambor granulador, e esta diferença de dureza foi maior para enchimentos menores do que para os experimentos com alto grau de enchimento. Baixos enchimentos e baixa fase líquida levaram a formação de grânulos com pequenos poros, com reciclo de tamanho médio agregado e formação em camada, com pouca coalescência (Figura 4.2a). Aumentando-se a fase líquida para enchimentos baixos, ocorreu um aumento considerável no número e tamanho de poros, muitos aglomerados, indicando que, predominantemente, os grânulos nestas condições foram formados por aglomeração (Figura 4.2b).

Maiores cargas no tambor granulador levaram a diferentes características de formação: baixas fase líquida e alta fase líquida geraram grânulos com características internas parecidas, poucos poros e de tamanho reduzido (Figura 4.2c e d). Para fase líquida mais baixa e alto enchimento, observou-se um crescimento misto, com partículas pequenas de reciclo circundadas por crescimento em camada, e aglomerados localizados, com pequenos poros e altos índices de cimentação (Figura 4.2c). Enquanto que, altos enchimentos e alta fase líquida

geraram grânulos com coalescência, alta cimentação, contendo poucos poros ligeiramente maiores do que os gerados nas mesmas condições com menor fase líquida (Figura 4.2d).

Os resultados encontrados estão de acordo com as observações de Kiiski (2011), ela cita que o mecanismo de formação de grânulos por camadas na granulação de fertilizantes pode ser atingido em condições de processo com baixas fases líquidas ou com altas taxas de reciclo.

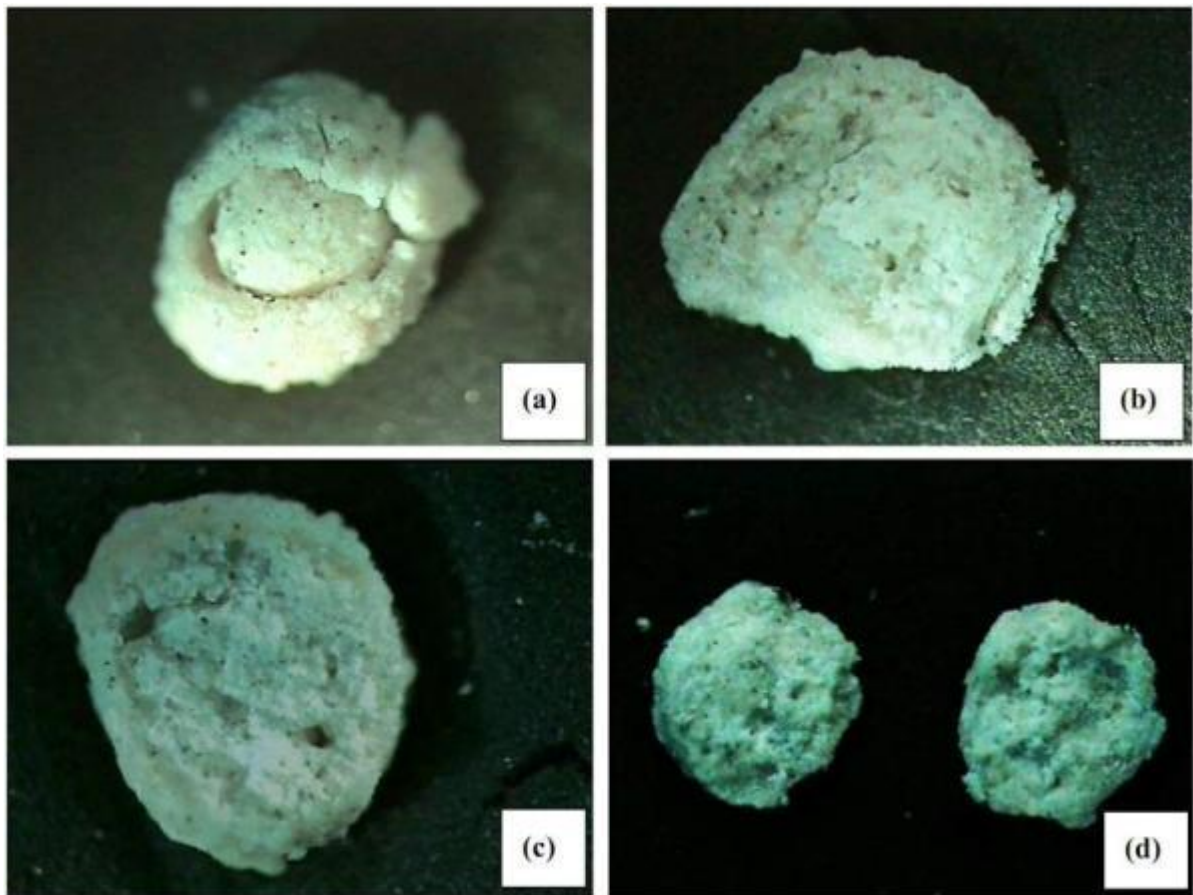


Figura 4.2 – Grânulos típicos formados com baixos enchimentos: e baixa fase líquida (a - Experimento 01) e alta fase líquida (b - Experimento 03). A aglomeração é preponderante quando o enchimento do tambor é aumentado (c e d). Para altos enchimentos e baixa fase líquida o mecanismo de formação é misto, com poucos poros (c - Experimento 13), enquanto que, aumentando-se a fase líquida com enchimentos altos, os poros se tornam um pouco maiores e em maior número (d - Experimento 15).

Como observado anteriormente, com o aumento do enchimento do tambor, existem mais partículas e, portanto, maior probabilidade de colisões efetivas, e os aglomerados podem ser mais facilmente formados. Neste caso é possível pensar nas partículas como um quebra-cabeça, sendo que a probabilidade de se interconectar partículas de diferentes tamanhos

formando uma rede mais coesa e com menores espaços entre partículas aumenta com o aumento da carga.

A modificação entre os mecanismos preponderantes de formação de partículas parece estar ligado às diferentes perdas de fase líquida observadas em função do enchimento do granulador. Supõe-se que este comportamento ocorre devido às perdas de fase líquida diferentes para os diferentes graus de enchimento do tambor. Enquanto que os produtos na saída do granulador, para altos graus de enchimento, tinham umidade de cerca de 10,5%, os produtos gerados em experimentos com baixo enchimento, tiveram água livre média de 8,5% (resultados mostrados no APÊNDICE A), significando que, apesar da fase líquida calculada ser a mesma, o sistema com baixo enchimento é incapaz de reter toda, ou grande parte da fase líquida adicionada, enquanto que, para maiores enchimentos, o sistema é capaz de absorver maior parte da fase líquida disponibilizada.

A superfície de resposta de água livre do produto na saída do granulador (Figura 4.3), ajustada a partir dos dados apresentados no Apêndice A, indica que, apesar da quantidade de fase líquida ser constante (i.e, nível central, $X_2=0$), a capacidade de absorção pelo sistema variou de acordo com a rotação do tambor e também com o enchimento. Para baixa carga no tambor, o aumento da velocidade de rotação levou a uma redução da umidade do produto, visto que, o produto se movimenta mais dentro do tambor e, conseqüentemente, a perda de água e vapor é maior. Já no caso de enchimentos altos, a variação de umidade do produto é pequena, sendo praticamente constante, porém, com leve tendência de aumento para rotações mais altas. Isto ocorre em função de que as maiores quantidades de tombos do produto dentro do granulador, colocam mais em contato as fases sólidas e líquidas, aumentando a probabilidade de contato entre o pó ou partículas mais secas e, portanto, mais ávidas por vapor e água, aumentando timidamente suas possibilidades de absorção de fase líquida.

A superfície de resposta de água livre do produto na saída do granulador em função da fase líquida utilizada na granulação e do enchimento do tambor (com $X_1=0$ e $X_3=0$) indica que, independentemente da fase líquida adicionada, o aumento do enchimento do tambor sempre levará a uma melhor absorção de fase líquida pelo produto, dentro da faixa estudada (Figura 4.4).

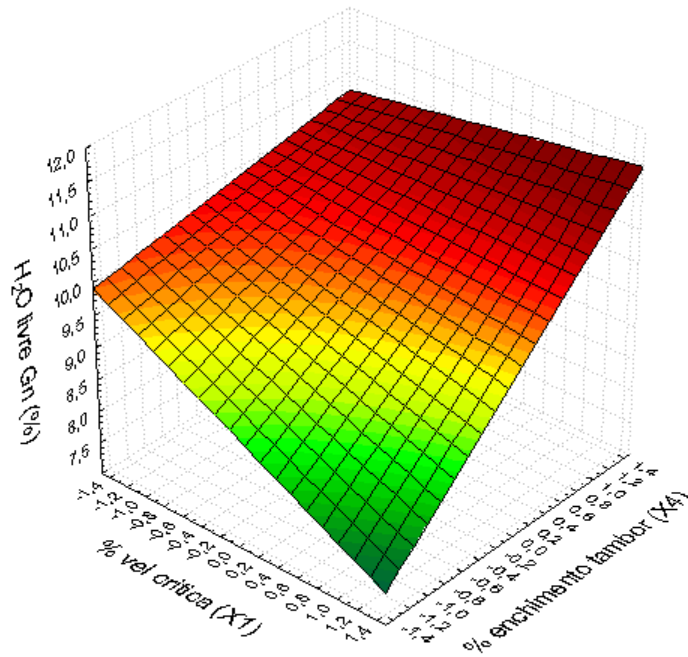


Figura 4.3 – Variação da água livre do produto granulado na saída do granulador de acordo com a rotação do tambor e da porcentagem de enchimento utilizada nas granulações e demais variáveis no nível central.

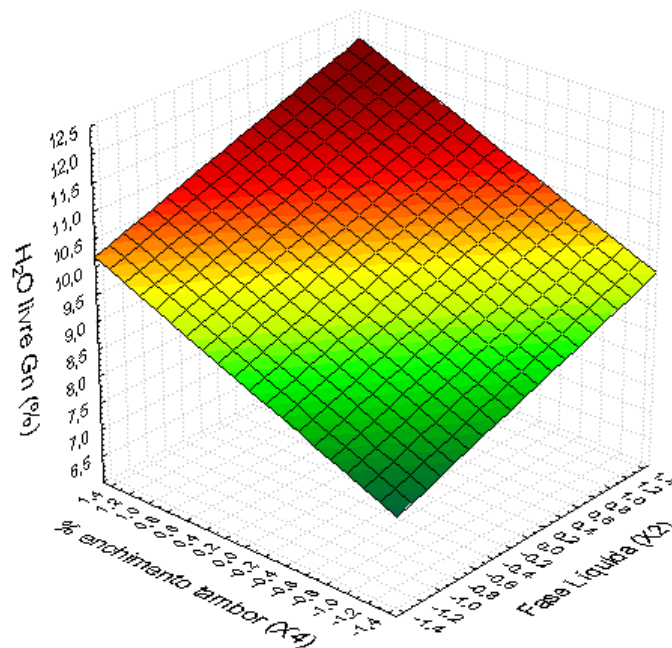


Figura 4.4 – Variação da umidade do produto final em função da fase líquida adicionada e o enchimento do tambor e demais variáveis no nível central.

Dividindo-se a fase líquida em 03 partes: água, vapor e sais solúveis; provavelmente, nos sistemas com baixo enchimento, parte significativa do vapor é perdida durante a granulação e parte da água também é arrastada para fora do tambor. Durante os experimentos era visível a maior perda de vapor, com enchimentos mais baixos, sendo que, o próprio

rolamento e o movimento de feijão do leito também eram prejudicados pela pequena altura do leito de partículas. Sendo assim, é razoável supor que, apesar da fase líquida calculada e adicionada ser alta, a fase líquida realmente agregada no sistema com baixo enchimento não é suficiente para solubilizar todos os sais presentes na massa do tambor. Desta forma, durante a secagem, a rede cristalina formada, para baixos enchimentos não é contínua nem coesa, gerando poros grandes no interior do grânulo. Enquanto que, para enchimentos maiores, a perda da fase líquida adicionada é menor, disponibilizando água suficiente para solubilização de todos ou grande parte dos sais presentes na massa do granulador. Com a secagem, forma-se uma rede cristalina mais homogênea e coesa, com maior interação dos sais recristalizados e menores espaços vazios no interior dos grânulos, pois estes poros, antes ocupados por sais solúveis, com a secagem, formaram redes de cristais, ligando as partículas formadas. Esta interação é direta entre porcentagem de enchimento, fase líquida adicionada, características internas e formação das partículas. Porém, as variáveis tempo de granulação e rotação do tambor, interagem com estas variáveis modificando um pouco algumas características dos grânulos. Por exemplo, para a mesma fase líquida e enchimento do tambor, rotações mais altas, levam a redução do tamanho de poros e formação de uma “camada” muito fina no anel externo dos grânulos (Figura 4.5). Outro exemplo é que, com o aumento do tempo de granulação, para uma mesma velocidade de rotação do tambor, também é observada uma tendência de redução do tamanho dos poros, indicando que o aumento do tempo de granulação reduz o tamanho dos poros internos.

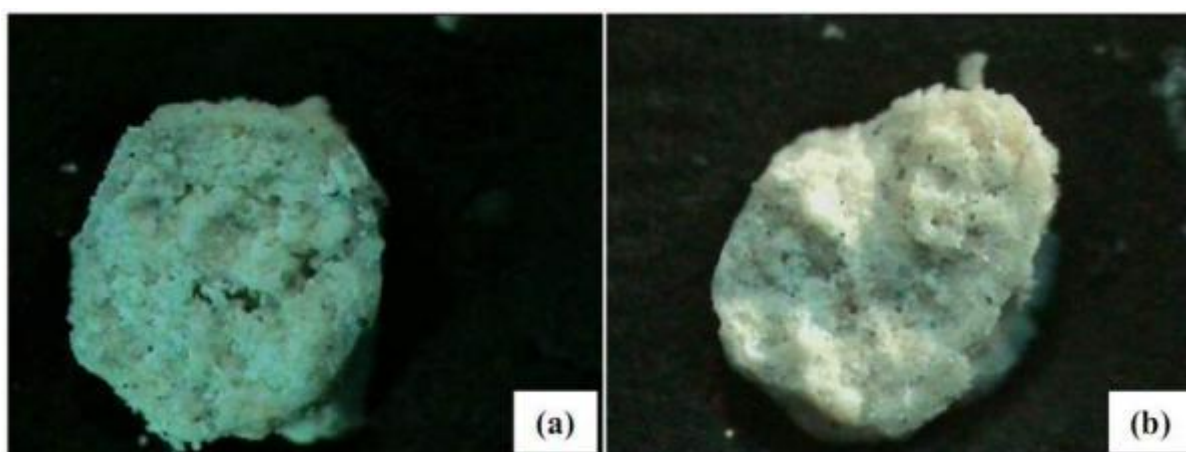


Figura 4.5 – Grãos formados nas mesmas condições de processo, com exceção da porcentagem de rotação crítica: (a) 38% da velocidade crítica (Experimento 25) e (b) 44% da velocidade de rotação crítica (Experimento 18).

Teoricamente, tanto o aumento da velocidade de rotação do tambor quanto o aumento do tempo de granulação deveriam levar a maiores compactações e, portanto, a redução dos poros das partículas. No entanto, foi observado que a velocidade de rotação crítica para tempos de granulação altos parece influenciar menos na formação de anel externo e na redução de tamanho de poros para granulações com baixos enchimentos do tambor (Figura 4.6) do que para altos enchimentos (Figura 4.7). Enquanto que para altos enchimentos, o aumento da velocidade de rotação crítica leva à formação de casca grossa, melhor cimentação e redução de tamanho e quantidade de poros (Figura 4.7), pequenos enchimentos mostraram cascas menores, com menor cimentação interna e mais poros, tanto para baixas quanto para altas rotações (Figura 4.6).

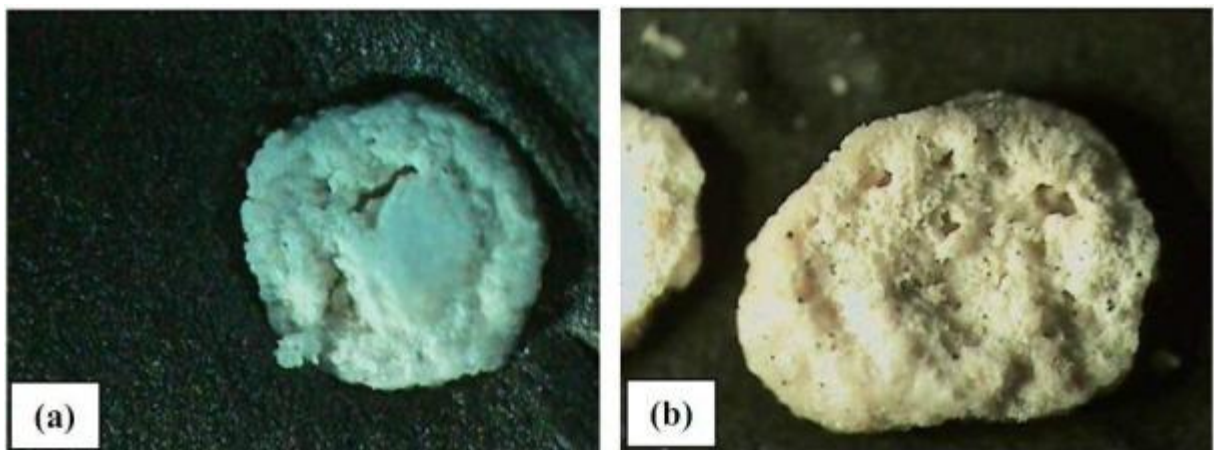


Figura 4.6 – Alto tempo e baixo enchimento Exp05 e Exp 06 (a) baixa rotação (b) alta rotação: com baixo enchimento, mesmo com tempo alto e velocidade de rotação altas, a tendência é que os grãos sejam menos compactados



Figura 4.7 – Alto tempo e alto enchimento Exp13 e Exp 14 (a) baixa rotação (b) alta rotação: ambos apresentam anel externo, porém, a alta rotação gerou grânulos com menos poros e melhor cimentação.

Para tempos de granulação pequenos e altos enchimentos, a casca externa formada para altas e baixas rotações é parecida, sendo levemente mais definida para baixas rotações (Figura 4.8). Porém, as maiores rotações mostraram a tendência de formar grânulos com melhor cimentação e tendência a maior uniformidade entre interior do grânulo e camada externa (Figura 4.8b).

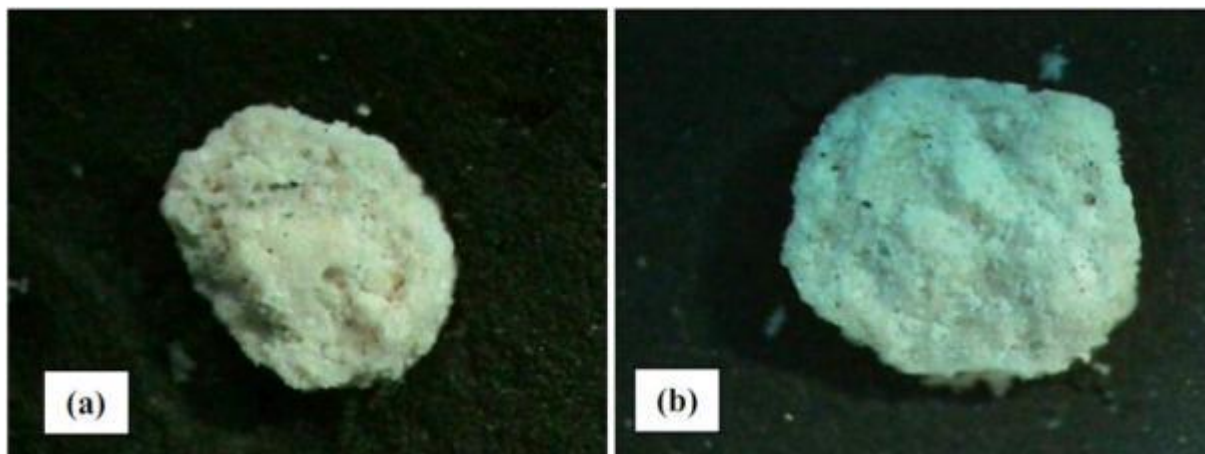


Figura 4.8 – Baixo tempo e alto enchimento Exp09 e Exp 10 (a) baixa rotação (b) alta rotação: grânulos com bastante reação e bem compactados, porém, levemente mais cimentados com alta rotação

Nos experimentos com enchimento do tambor baixo e menor tempo de granulação, foram observados grânulos de reciclo circundados por crescimento em camada. Nestes casos, o aumento da rotação levou a formação de anel externo mais espesso, consequência da maior compactação (Figura 4.9). Enchimentos intermediários mostraram casca bem definida para altas e baixas rotações, levemente mais grossa para maiores velocidades do tambor e maiores tempos de granulação.

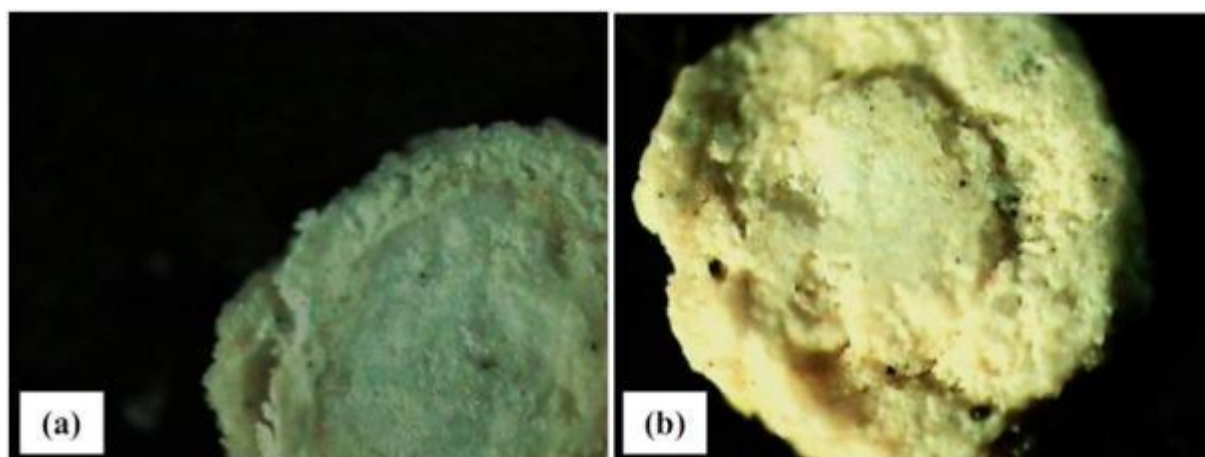


Figura 4.9 – Baixo tempo e baixo enchimento Exp01 e Exp 02. (a) baixa rotação (b) alta rotação: o aumento da rotação levou à anéis externos mais espessos.

Observa-se, portanto, que a formação do anel externo (casca) e a compactação dos grânulos não dependem apenas da rotação do tambor, mas sim, da interação desta variável com o enchimento do tambor e tempo de granulação. Generalizando, com o aumento da carga do granulador, para altos tempos de granulação, a velocidade de rotação começa a ter maior influência na formação da casca externa dos grãos. Enquanto que, para altos enchimentos, o aumento da velocidade de rotação do tambor gerou grânulos mais densos e com menores poros, maior reação e camada externa relativamente mais grossa. Para baixos enchimentos a reação interna foi menor, grandes poros foram formados e em grandes quantidades, tanto para baixas quanto para altas velocidades de rotação. A fase líquida mostrou influência não relevante na formação desta casca.

A avaliação simultânea das variáveis, tempo de granulação (X3) e porcentagem de enchimento do tambor (X4), com as demais no nível central (Figura 4.10), indicou que, dentro dos tempos de granulação avaliados, nos menores tempos de granulação observou-se as maiores durezas de produtos, principalmente para pequenas cargas no tambor. Em tempos de granulação pequenos, o enchimento do tambor influencia pouco e negativamente na dureza. Isto pode ser devido a que nos menores tempos de granulação, os grânulos que chegaram ao tamanho ideal (-#7 + #8) provavelmente foram originados do reciclo. No reciclo os grânulos já passaram por secagem, peneiramento, resfriamento, ou seja, apresentam o centro mais seco. Ao passarem novamente pelo circuito, pós, pequenas partículas e fase líquida são agregados à sua superfície. Assim, durante a secagem a fase limitante, regida pela difusão da água do centro do grânulo até sua superfície, não é tão significativa, pois a água adicionada se encontrará nas camadas mais próximas da superfície, sendo mais fáceis de serem retiradas, conferindo aos grânulos menor água livre, maior dureza e mais tempo para compactar a camada externa.

Quanto maior o enchimento do tambor, maiores são as chances de haver aglomeração entre grânulos e que grânulos com tamanhos diferentes se encontrem, formando aglomerados. Desta forma, quanto maior o enchimento, maior será a probabilidade dos grânulos que chegaram ao tamanho ideal não sejam apenas os advindos do reciclo, que precisavam apenas de algumas colisões efetivas para alcançarem o tamanho desejado, e maior a probabilidade de grânulos novos, originados de sementes de SSP pó terem crescido o suficiente para chegarem ao tamanho do produto.

O tempo de granulação também tem interferência direta neste fenômeno assim como a fase líquida adicionada. Pois, quanto maior o tempo de granulação, mais tempo para formação das partículas e, portanto, em tempos de granulação longos é possível que as

partículas vindas do reciclo fiquem grandes demais e as novas partículas formadas sejam a maioria que atinja o tamanho desejado. Por outro lado, a granulação só ocorre enquanto existir fase líquida disponível. Portanto, o tempo de granulação pode ser alto, mas, se não houver fase líquida suficiente e disponível, a granulação não ocorrerá. Conforme já descrito anteriormente, neste caso, a secagem será regida pela difusão e, assim sendo, a tendência é que a dureza destes grânulos seja realmente menor.

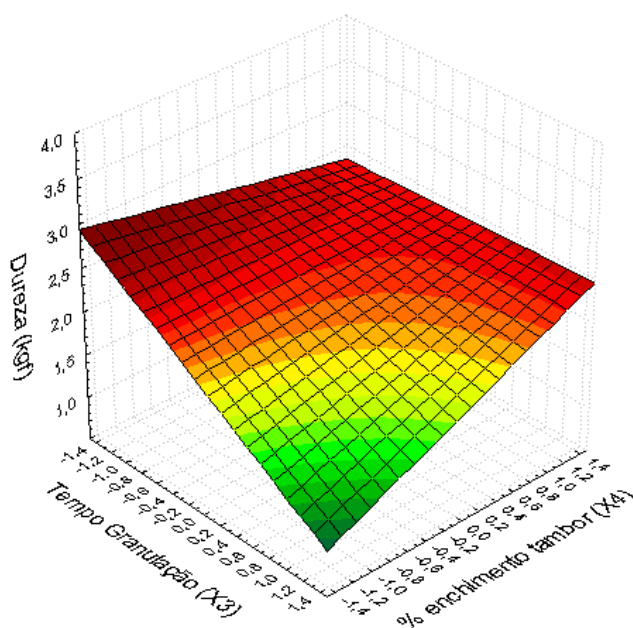


Figura 4.10 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis tempo de granulação (X3) e % de enchimento do tambor (X4) e demais variáveis no nível central.

O enchimento do granulador, dentro da faixa estudada favorece o aumento da dureza do produto, independente da rotação do tambor, quando as demais variáveis estão fixas no nível central (Figura 4.11). Isto ocorre porque, maiores enchimentos, levam à maior contato entre as partículas, maior atrito entre grânulos, que por si só, selecionam os produtos mais duros, pois os mais fracos tendem a se desfazer. Rotações altas do tambor melhoram o cascadeamento e, conseqüentemente, ocorre um maior número de “tombos” das partículas no interior do equipamento. Isto favorece a homogeneização da massa, reduz a necessidade de fase líquida para granular, e, com isto, gera grânulos com menor umidade e, portanto, maior facilidade de secar, além, claro, da maior compactação das partículas, contribuindo para a maior dureza. Analisando-se a Figura 4.11 e a Figura 4.12, observa-se que este comportamento não é linear, ou seja, o aumento da velocidade de rotação do tambor, nem sempre favoreceu a dureza, dentro da faixa estudada.

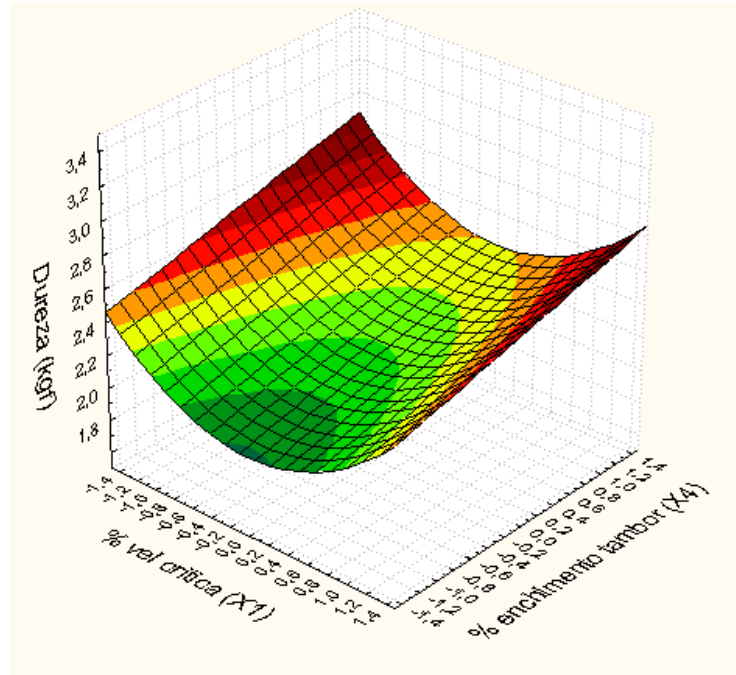


Figura 4.11 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis porcentagem da velocidade crítica (X1) com a porcentagem de enchimento do tambor (X4) e demais variáveis no nível central.

Para velocidade intermediária (38% da vc) até a máxima (44% vc) a relação foi conforme esperado, pois, a dureza do produto final aumentou com a velocidade de rotação. Entretanto, para velocidades variando de 32 – 38% vc o comportamento se inverte, ou seja, a dureza tende a diminuir com o aumento da rotação. Esta característica apesar de não ser esperada, pode ser compreendida quando analisada juntamente com o fenômeno físico que ocorre com as partículas dentro do granulador. Com velocidades críticas baixas, o contato entre as partículas é pobre, não existe cascadeamento, e, para os enchimentos mais baixos era visível nos experimentos que a massa de sólidos tinha grande dificuldade de se movimentar. A impressão é que havia apenas um leve rolamento, sendo que as partículas não “grudavam” na parede do granulador, ou seja, a altura de queda livre era mínima. Assim sendo, provavelmente havia, nestes casos, uma grande dificuldade de formação de grânulos novos, uma distribuição de líquidos pobre e, possivelmente, mais uma vez, as partículas do reciclo eram as únicas que conseguiam crescer o suficiente para alcançar o diâmetro requerido para o produto final (malha utilizada nas análises de dureza). Com pequenos incrementos na velocidade de rotação do tambor, o contato entre as partículas melhorava (porém ainda estava muito aquém do presenciado durante o cascadeamento). Com isso, maiores seriam as possibilidades de formação de novas partículas, advindas não só do reciclo, mas também de sementes primárias, originadas na própria granulação. Entretanto, o contato ainda não era

satisfatório e a rotação do tambor não era suficiente para pré-selecionar o produto através de quebras, moagem, atrito e novos crescimentos. Além disso, as novas partículas precisariam de maior fase líquida para serem formadas, o que também contribuiria para redução da dureza. Estes fenômenos, juntos, levariam a uma tendência de queda na dureza com o aumento da rotação até um certo ponto (38%vc). A partir daí, haveria choques suficientes e melhor distribuição da fase líquida, além do próprio cascadeamento e compactação, que tenderiam a gerar grânulos com melhor resistência física, mais lisos e, portanto, com maior dureza.

Como afirmado anteriormente, e em contradição ao que se esperava devido apenas a experiência industrial, a rotação do tambor não tem uma relação direta e linear com a dureza dos grânulos. Para rotações de aproximadamente 31% v.c. o contato entre o SSP utilizado e as partículas de reciclo é pobre e as partículas apenas deslizam umas sobre as outras. Ou seja, o leito de material se mexe de um lado para outro e praticamente não há oportunidade de mistura. Assim sendo, a probabilidade de se formar uma nova partícula, especialmente em tempos de granulação pequenos é mínima. As partículas já pré-formadas, advindas do reciclo, estão mais propensas para formar uma partícula do tamanho desejado, com crescimento em camada. Isto pode explicar os altos valores de dureza para rotações baixas do tambor.

Com aumento da velocidade de rotação para cerca de 36% v.c. houve redução da dureza dos grânulos. Neste caso, o movimento das partículas dentro do tambor é o rolamento, começa a ocorrer um movimento relativo entre partículas dentro do leito e o contato entre elas fica um pouco mais rico. A probabilidade de se formar novas partículas do tamanho desejado se inicia. Apesar disto, o contato ainda é pobre, e os grânulos formados têm baixa consolidação e altas porosidades e, por isto, mais quebradiços (menor dureza).

Aumentando mais a rotação começa a ocorrer o cascadeamento dentro do tambor, que somado ao rolamento produz o melhor compromisso entre contato e mistura da fase líquida, mais contato entre as partículas e maior probabilidade de crescimento (Norsk Hidro). O contato entre as partículas se torna mais rico e, portanto, a probabilidade de colisões efetivas também aumenta, assim como o número de tombos das partículas num mesmo intervalo de tempo, aumentando a consolidação e a compactação. Os vazios internos diminuem, e as partículas se tornam mais cimentadas devido ao aumento das reações. O contato entre as partículas leva a um melhor polimento delas, melhorando o aspecto externo, devido à outros mecanismos de formação acontecerem mais frequentemente, como moagem, atrito e quebra,. Todas estas condições favorecem ao aumento da dureza do produto.

Na Figura 4.12 é apresentada a superfície de resposta da dureza em relação às variáveis porcentagem da velocidade crítica (X1) e tempo de granulação (X3), com as demais

variáveis no nível central. Nestas condições, observa-se que quanto maior o tempo da granulação maior o número de tombos do produto dentro do tambor e, portanto, a tendência é de aumento da dureza. No caso da velocidade de rotação do tambor, o comportamento não linear já foi detalhado na análise da Figura 4.11.

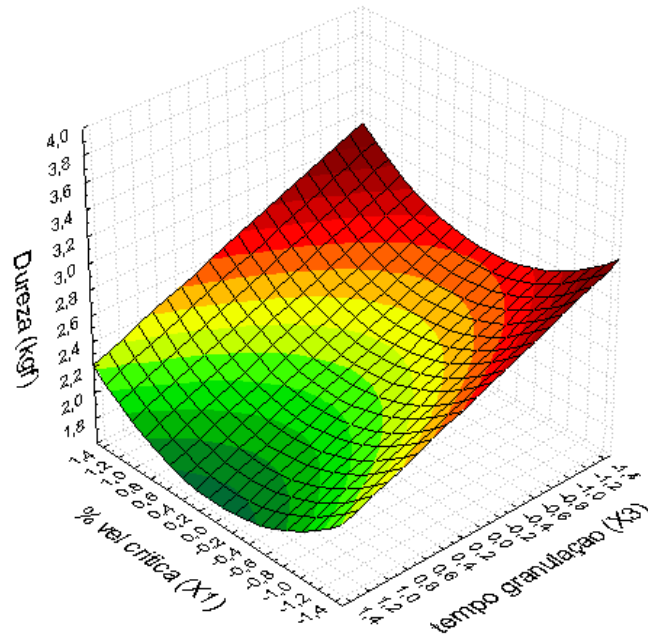


Figura 4.12 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis porcentagem da velocidade crítica (X1) com o tempo de granulação (X3) e demais variáveis no nível central.

As condições da Figura 4.13 (tempo de granulação e enchimento nos níveis intermediários) é também possível observar que o aumento da fase Líquida utilizada para granular sempre colabora negativamente com a dureza dos grânulos, visto que haverá uma maior dificuldade de secagem, além da tendência a modificar o mecanismo de formação de grânulos de camadas para aglomerados (com menor resistência física).

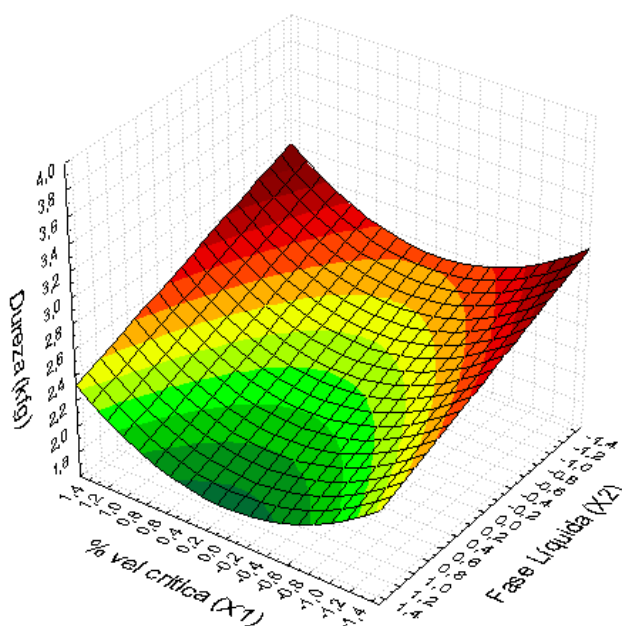


Figura 4.13 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis porcentagem da velocidade crítica (X1) com a Fase Líquida de granulação (X2) e demais variáveis no nível central.

Na Figura 4.14 observa-se uma grande correlação entre dureza, fase líquida (FL) e tempo de granulação (Figura 4.15a e b). Nos casos de fase líquida mais baixas a dureza sobe enormemente com o aumento do tempo de granulação, visto que ocorrerá uma maior compactação do produto (Figura 4.15b e c). Já para FL altas, esta relação é muito pequena, ou seja, não há diferenças significativas na dureza do produto final com aumento do tempo de granulação. A modificação do mecanismo de formação de grânulos em FL altas, prevalecendo nestes casos a aglomeração, formando grânulos com porosidades altas, grandes tortuosidades na superfície e dificuldade de secagem, especialmente na etapa controlada pela difusão são amenizadas com o aumento do tempo de granulação (Figura 4.15b e c). As forças superficiais, geradas pelos íons dos sais solúveis, tenderão a segurar a água em seus interstícios, o que dificulta também a secagem rápida, levando à evaporação também rápida da água, forçando os sais solúveis a reorganizarem sua estrutura rapidamente, criando configurações com maior resistência mecânica.

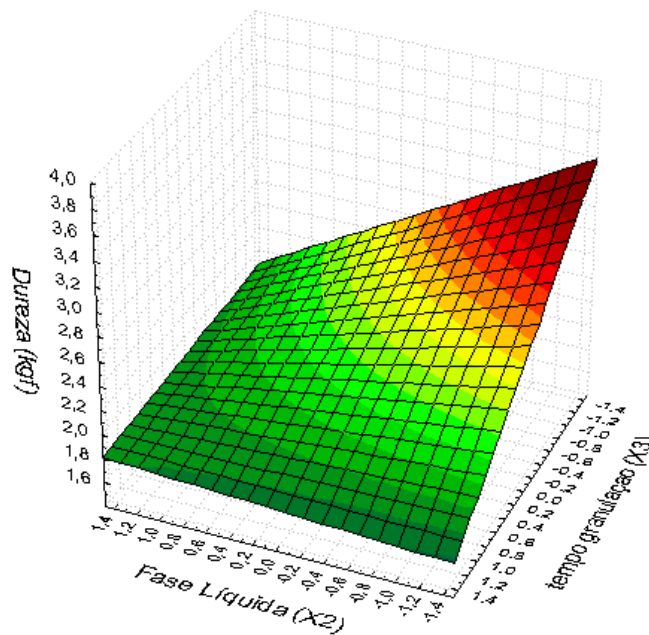


Figura 4.14 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Fase Líquida (X2) com o tempo de granulação (X3) e demais variáveis no nível central.

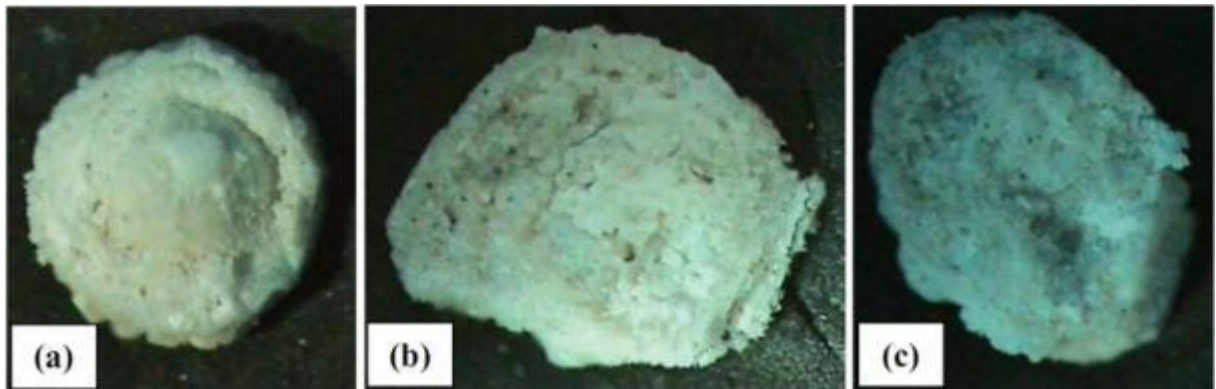


Figura 4.15 – (a) Exp 01: 4 min de granulação e 450 de FL. (b) Exp 03: 4 min de granulação e 500 de FL. (c) Exp. 07: 8 min de granulação e 500 de FL. Para o mesmo tempo de granulação, o aumento da FL aumentou o volume de poros. Para a mesma FL o aumento do tempo de granulação melhorou a compactação e consequentemente, reduziu os poros internos do grão.

A superfície dos grânulos foi analisada utilizando MEV com microanálise em EDS e os resultados são apresentados no APÊNDICE C.

4.1.2 – Eficiência de Granulação

Senão a mais importante, uma das mais importantes características de uma granulação é sua eficiência. Em uma planta industrial ela determinará a carga circulante da planta e, consequentemente, o tamanho dos equipamentos rotativos, peneiras, transportadores

de correias e também o gasto energético não só nos equipamentos, como também nas operações de secagem. Idealmente deve-se trabalhar com o menor reciclo possível, porém, a relação da carga circulante na planta pela sua produtividade não pode ser muito baixa, pois, o reciclo é o responsável pelo suprimento das “sementes”, ou seja, os grânulos pequenos já com o núcleo formado, que facilita a granulação. Além disto, a heterogeneidade da distribuição granulométrica inicial aumenta a probabilidade de “encaixes” das partículas, gerando grãos mais agregados. No Planejamento 01 trabalhou-se com uma taxa de reciclo de 1:1, ou seja, a mesma proporção em massa de reciclo e SSP pó, formando a massa total da granulação.

A resposta eficiência granulométrica foi considerada como sendo relação entre a massa das partículas resultantes da granulação de tamanho -#7 até + #9, pela massa total produzida na granulação.

As variáveis isoladas: % de velocidade crítica (X1), Fase Líquida (X2) e % de enchimento do tambor (X4); as variáveis quadráticas: (X1²), (X3²) e (X4²), foram consideradas significativas na regressão múltipla de análise dos dados (Tabela 4.3). O gráfico de resíduos é ilustrado na Figura 4.16.

Tabela 4.3 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta eficiência de granulação.

R²: 0,92			Erro padrão de estimativa: 5,6	
Variável	B	Erro padrão de B	t (19)	p-level
Interseção	46,15	2,95	15,62	0,00000
X1	-3,45	1,30	-2,66	0,01708
X2	-12,29	1,42	-8,64	0,00000
X4	-8,98	1,26	-7,12	0,00000
X2 ²	-5,53	2,14	-2,58	0,01995
X3 ²	-7,80	1,93	-4,03	0,00096
X4 ²	-9,25	2,00	-4,62	0,00028
X1X2	2,07	1,46	1,42	0,17482

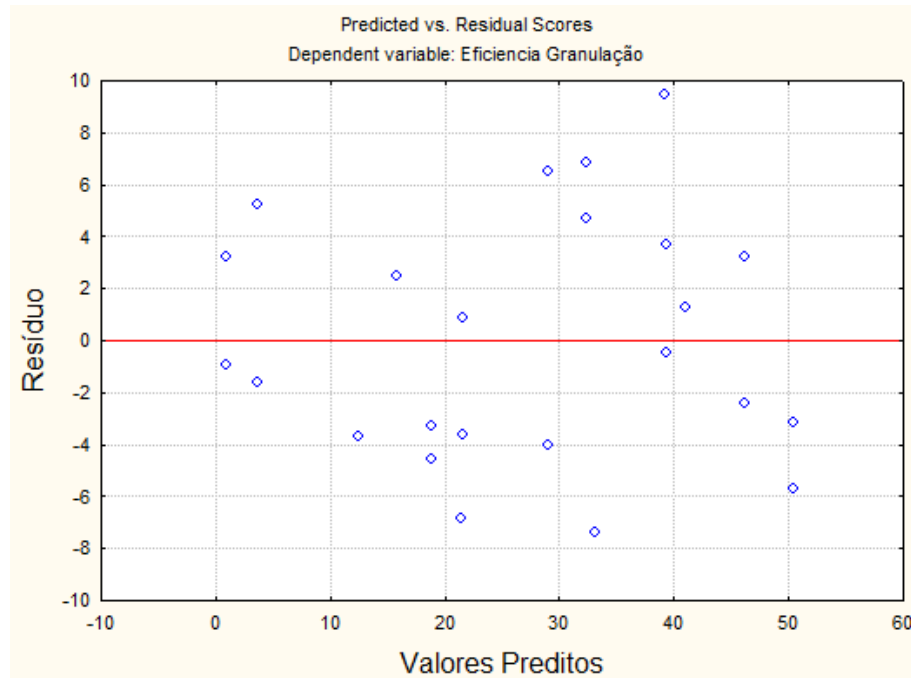


Figura 4.16 – Valor residual (valor observado – valor calculado) pelo valor predito.

Na Figura 4.17 é mostrada a relação encontrada para as variáveis % da velocidade crítica (X1) e Fase Líquida (X2) e a resposta eficiência de granulação, para as demais variáveis no nível central. Observa-se que quanto maior a Fase Líquida utilizada na granulação, maior a tendência de granular e menor a eficiência de granulação encontrada, devido à tendência de formação de grossos, ou seja, '*over granulação*'. O contato das partículas dentro do granulador é fortemente influenciado pela sua rotação. Enquanto rotações baixas geram contatos pobres entre as partículas, caracterizado pelo rolamento e deslizamento, altas rotações levam a condições de contato mais efetivo entre as partículas, ou seja, o cascadeamento. Os dados experimentais indicam que, dentro da faixa de rotação de tambor analisada, altas porcentagens da velocidade crítica reduziram a eficiência de granulação devido à formação de grossos, gerados pelo aumento da aglomeração (Figura 4.17).

Através da observação da superfície e também pelos parâmetros relacionados a cada variável é possível avaliar que a Fase Líquida tem influência muito maior que a velocidade de rotação na formação de grossos.

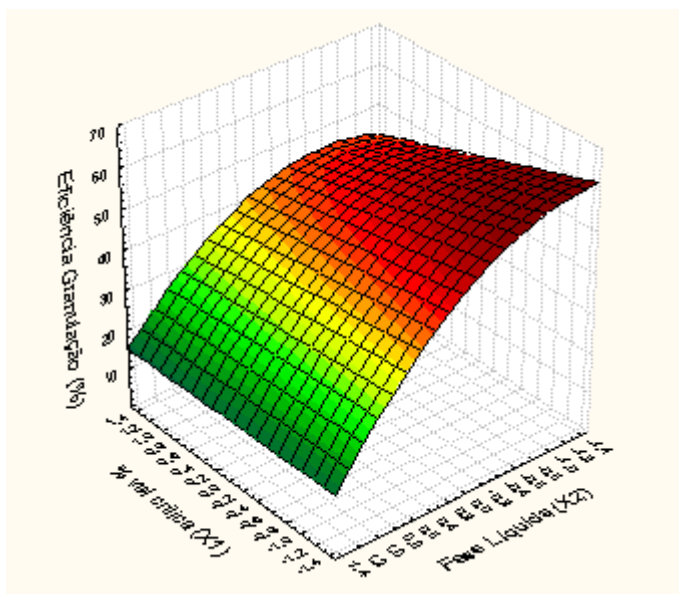


Figura 4.17 – Superfície de resposta da eficiência de granulação com as variáveis % da velocidade crítica (X1) e Fase Líquida (X2).

A Figura 4.18 apresenta a superfície de resposta da influência do Tempo de Granulação (X3) e do enchimento do tambor (X4) na eficiência de granulação com as demais variáveis no nível central. Verifica-se que, o tempo de granulação apresentou comportamento não linear, sendo que, em tempos baixos, houve tendência de formação de finos, enquanto em tempos altos, a tendência foi de formação de grossos, em ambos os casos a eficiência de granulação foi baixa. Tempos intermediários levaram às melhores condições de eficiência. Tal fato ocorre porque maiores tempos de granulação propiciam não só o crescimento demasiado dos grânulos de reciclo, como também, o crescimento de novos grânulos. O tempo de granulação reduz a quantidade de poros dos grãos devido à compactação. Com isto, a umidade interna migra para a superfície, gerando fase líquida suficiente para dar continuidade o crescimento dos grânulos e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de grossos formados, reduzindo a eficiência de granulação (Figura 4.15b e c).

No caso da porcentagem de enchimento do tambor, existe uma faixa (com menor porcentagem de enchimento), em que existe uma leve tendência de aumento da eficiência, seguida de um ponto de máximo e posterior queda da eficiência. É razoável supor que, nestes casos, baixo enchimento, resultando em contatos ruins entre as partículas e, ainda, com número de partículas reduzido dentro do tambor, a eficiência de granulação seja atingida, essencialmente por semente de reciclo que foram apenas recobertas por finos, chegando a valores de eficiência por volta de 30% (considerando os menores tempo de granulação) e, portanto, a taxa de reciclo poderia ser considerada um limitante da eficiência de granulação. À medida que mais produto é colocado no tambor, a probabilidade de choques efetivos entre

partículas e o contato entre elas se torna mais rico e a eficiência sobe. Novos grãos podem ter sido formados, além dos gerados pelo reciclo e, neste ponto, foram alcançadas as melhores eficiências, para enchimentos mais baixos e intermediários (no intervalo estudado). Aumentando-se ainda mais o enchimento do tambor, o atrito entre partículas, assim como os mecanismos de moagem e quebra aumentarão também, com novas partículas sendo formadas, e por cominuição, sendo quebradas, se desfazendo e formando novas partículas. Os choques se tornam mais prováveis, facilitando a granulação a tal ponto, que a eficiência será reduzida, devido ao aumento de grossos (Figura 4.18).

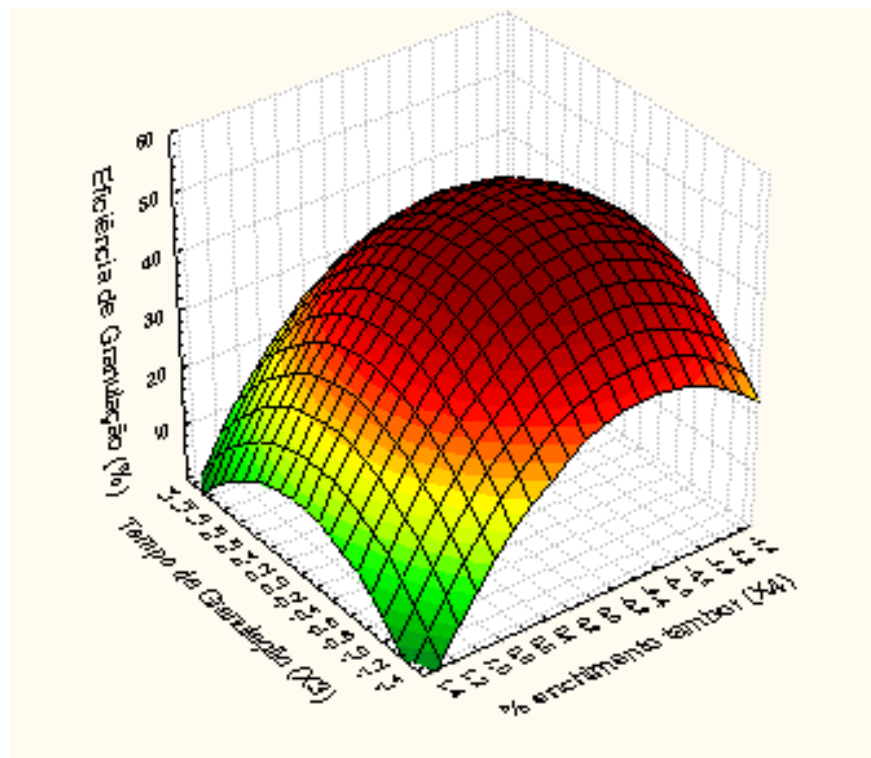


Figura 4.18 – Superfície de resposta da eficiência de granulação com as variáveis Tempo de Granulação (X3) e enchimento do tambor (X4).

4.1.3 – Características Físicas

A metodologia clássica de avaliação de tamanho de partículas é feita através do peneiramento. Utilizando-se uma sequência de peneiras, é possível classificar os grãos por tamanho, correlacionando os seus tamanhos com os das malhas quadradas das peneiras utilizadas, e considerando um diâmetro médio entre a malha pela qual a partícula passou e o diâmetro da malha no qual a partícula ficou retida. Na avaliação foto-óptica (analisador Haver – CPA) as medidas das eficiências são feitas utilizando-se as áreas projetadas de cada uma das partículas que compõem a amostra, calculando diâmetros equivalentes (diâmetro do círculo de

mesma área projetada). Como se trata de uma avaliação unidimensional, partículas com forma muito diferente de uma esfera, como por exemplo um cilindro, poderão gerar valores irreais e confusos, pois o resultado dependerá do ângulo que cada grão foi “fotografado” pelo equipamento. Não sendo este o caso das partículas de fertilizantes, pois estas apresentam uma esfericidade alta, comparou-se os resultados de eficiência de granulação encontrados pela método padrão (utilizando peneiras) e a metodologia de imagens (Figura 4.19).

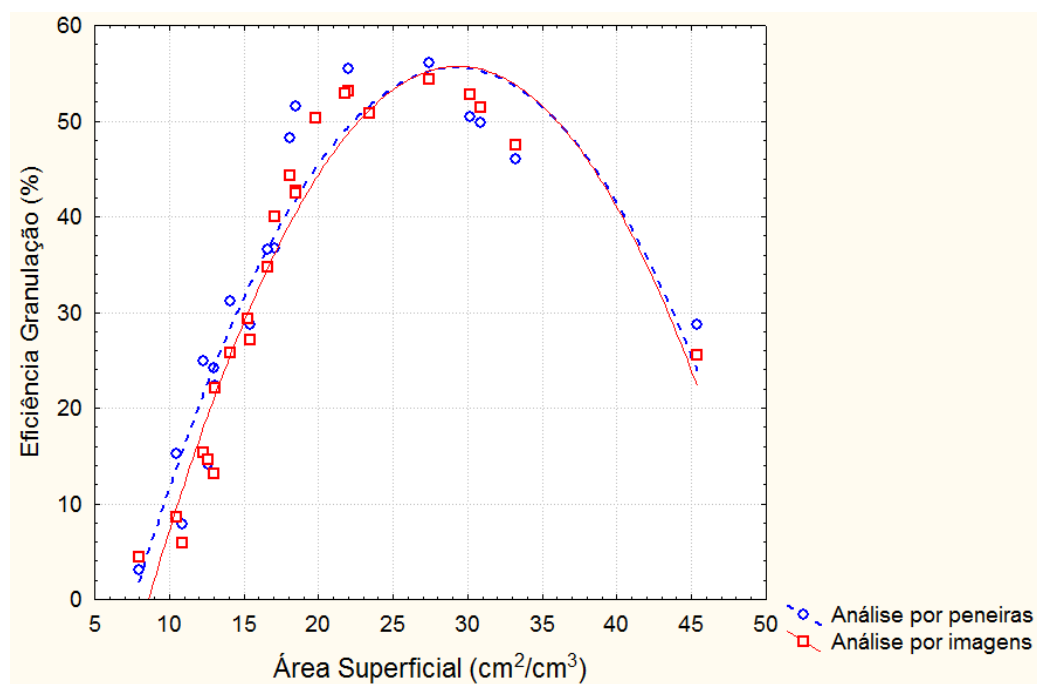


Figura 4.19 – Comparação entre os resultados de eficiência de granulação por peneiras e por análise de imagens e suas respectivas áreas específicas de superfície (cm^2/cm^3).

Observa-se uma grande concordância entre os resultados encontrados através de peneiramento e análise por imagem. Sugere-se que as pequenas discrepâncias entre metodologias podem ter sido causadas pela técnica de quarteamento da amostra utilizada (Técnica de Jones). As áreas específicas de superfície tenderam a aumentar com o aumento da eficiência de granulação e, em seguida, o gráfico muda seu comportamento, indicando altas áreas de superfície para baixas eficiências de granulação. Isto significa que, a área de superfície muda de acordo com o tamanho das partículas e, portanto, pode caracterizar se a granulação está tendendo à grossos, ou finos. Um aumento da área de superfície com redução da eficiência de granulação indica que aquela granulação está tendendo a finos, e, neste caso, a granulação tende a ser mais fina do que granulações com mesma eficiência e área de superfície média das partículas mais baixa. A Figura 4.19 indica que a melhor condição de

granulação foi atingida para áreas de superfície entre 25 – 30 cm²/cm³, ou seja, maior eficiência com maior área superficial.

Foi realizada uma avaliação considerando a correlação entre a velocidade de rotação do tambor granulador, a relação líquido / sólido (L/S) de cada granulação e a eficiência de granulação (Figura 4.20). Mudanças na rotação do tambor para as mesmas condições de granulação resultaram em diferentes comportamentos de acordo com a fase líquida adicionada. Para altas velocidades de rotação (dentro do intervalo estudado) conduziram a altas compactações e densificação dos grânulos. O atrito e a quebra também foram maiores quando comparados com as granulações com menores rotações do tambor. Conclui-se que, um aumento na velocidade de rotação crítica pode compensar uma deficiência na fase líquida, pois a saturação ocorre devido à maior compactação de poros, e não por preenchimento de poros. Desta forma, se a fase líquida já for suficiente para ocorrer uma boa granulação, rotações mais altas resultarão em excesso de formação de grossos, e, portanto, com baixa eficiência. Como demonstrado na Figura 4.20, os dados experimentais sugerem que para relações L/S no intervalo $15,3 < L/S < 16,6$ o aumento da rotação eleva a eficiência de granulação. Entretanto, em algum ponto de relação L/S entre 16,6 e 17,9 o comportamento se modifica e o aumento da rotação reduz a eficiência de granulação, indicando que existe um excesso de fase líquida nesta condição.

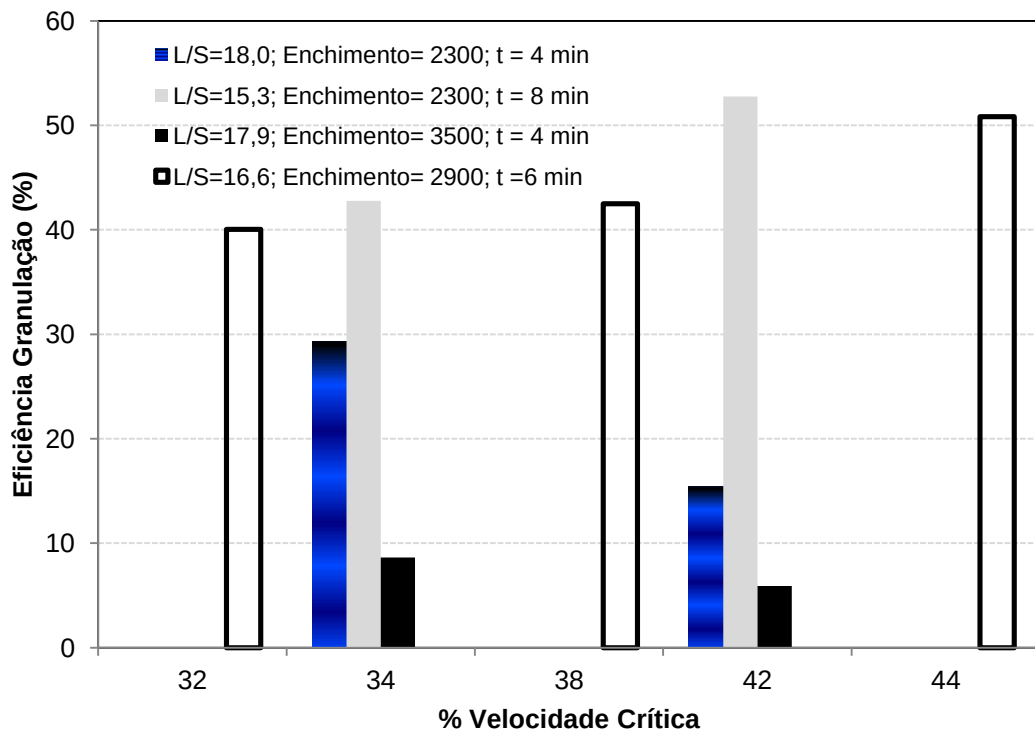


Figura 4.20 – Comportamento da eficiência de granulação com a relação L/G e a rotação do tambor.

A interferência da fase líquida e da velocidade de rotação do tambor na esfericidade das partículas foi avaliada utilizando-se regressão múltipla (Figura 4.21). Os resultados indicaram que quanto maior a rotação do tambor, melhor a esfericidade das partículas geradas, o mesmo comportamento ocorreu para fase líquida. Nos experimentos, um aumento da fase líquida de granulação estava associado com um aumento da dosagem de ácido fosfórico, visto que foram obedecidas as mesmas relações para água, ácido fosfórico e vapor utilizado em todos os experimentos. E, assim sendo, o aumento da fase líquida de granulação estava também associado diretamente ao aumento da tixotropia da massa a ser granulada. Quanto maior a fase líquida, portanto, maior facilidade de deformação dos grânulos, e, portanto, maior será a compactação. A compactação também aumenta com a velocidade de rotação do tambor, assim como o movimento e contato entre partículas, permitindo melhores arranjos e a formação de grãos não só devido às maiores chances de aglomeração, mas também aos melhores encaixes permitidos com o contato mais rico das partículas dentro do leito.

Em seus estudos, Walker et al. (2003) sugeriram que baixas fases líquidas produziram grânulos de formato irregulares, com baixa esfericidade causada pela baixa saturação de poros. Altas fases líquidas produziram grãos mais esféricos e lisos com altas saturações de poros.

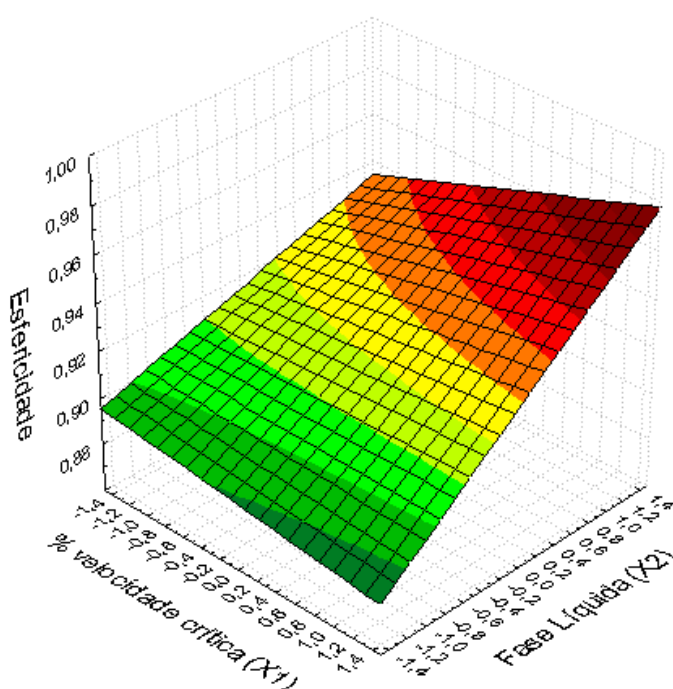


Figura 4.21 – Influência da Rotação do Tambor (X1) e da Fase Líquida (X2) na esfericidade dos grãos.

4.1.4 – Otimizações – Estudos de caso

As melhores condições de cada variável para atingir as maiores durezas e eficiências de granulação podem ser visualizadas nas superfícies de resposta. Porém, as melhores condições para cada uma das 04 variáveis estudadas, considerando todas as respostas simultaneamente (análise multi-resposta), especialmente se existem intervalos desejados para cada uma das características estudadas, pode ser mais adequadamente encontrada utilizando-se programas específicos de otimização multi-resposta. Visto que as melhores condições experimentais para uma resposta pode não ser a melhor condição para a outra, foi realizado um estudo de caso, maximizando cada uma das respostas e deixando a outra livre, colocando objetivos para as respostas avaliadas.

As Funções Objetivo para otimização da dureza e da eficiência de granulação utilizadas são mostradas nas Equações (4.1) e (4.2), respectivamente.

$$\text{Dureza (kgf)} = 2,10 + X'b_1 + X'B_1X \quad (4.1)$$

$$\text{em que } b_1 = \begin{bmatrix} 0,05 \\ -0,23 \\ -0,30 \\ 0,14 \end{bmatrix}, B_1 = \begin{bmatrix} 0,20 & -0,01 & -0,10 & -0,015 \\ -0,01 & 0,05 & 0,095 & -0,005 \\ -0,10 & 0,095 & 0,01 & 0,115 \\ -0,015 & -0,005 & 0,115 & 0,07 \end{bmatrix} \text{ e } X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix}.$$

$$\text{Eficiência de granulação (\%)} = 46,94 + X'b_2 + X'B_2X \quad (4.2)$$

$$\text{em que } b_2 = \begin{bmatrix} -1,93 \\ -12,17 \\ 0,22 \\ -9,37 \end{bmatrix}, B_2 = \begin{bmatrix} -1,34 & -0,865 & 0,36 & 0,82 \\ -0,865 & -4,93 & -1,945 & -0,185 \\ 0,36 & -1,945 & -7,64 & 1,65 \\ 0,82 & -0,185 & 1,65 & -8,43 \end{bmatrix} \text{ e } X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix}.$$

Nos estudos de caso a seguir são apresentadas diferentes restrições para as funções objetivo, e os melhores resultados obtidos com o uso destas condições iniciais.

4.1.4.1 – Estudo de caso 01: Máxima Dureza com Eficiência Livre

Inicialmente, considerando a eficiência de granulação livre e maximizando a dureza, observou-se que as melhores resistências físicas dos grânulos são obtidas para eficiências de granulação muito baixas. Ou seja, as melhores condições das variáveis experimentais para dureza não são as mesmas para a eficiência de granulação, pois não atingem as eficiências desejadas (Tabela 4.4). As baixas eficiências de granulação levam a taxas de reciclo muito

altas na planta, o que, por sua vez, requer equipamentos maiores, como granulador, secador, resfriador, peneiras, elevadores, esteiras, aumentando consideravelmente o custo operacional, energético e de projeto da planta. E, no caso de plantas já instaladas, poderia haver problemas de secagem, resfriamento, transporte e peneiramento de produto, o que, por sua vez, comprometeria a qualidade do mesmo.

Desta forma, deverão ser analisadas novas condições onde sejam alcançadas as eficiências de granulação mínimas necessárias para promover uma carga circulante na planta mais baixa.

Tabela 4.4 – Condições das variáveis X1, X2, X3 e X4, para maximização da dureza dos grãos e com eficiência de granulação livre.

% Rotação crítica -X1-	Fase Líquida -X2-	Tempo de Granulação -X3-	% Enchimento tambor -X4-	Dureza (kgf)	Eficiência (%)
44	440	3,6	10	5,5	5
44	440	4,3	10	5,0	2
44	440	3,0	10	6,0	1
44	440	3,1	10	6,1	2

Na otimização realizada neste item, onde a Eficiência ficou livre e o objetivo era maximizar a dureza, foram listados intervalos de dureza e para cada intervalo de dureza considerado, foi selecionada a maior eficiência de granulação e listada sua respectiva dureza e as condições de processo das variáveis estudadas (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Maior dureza e suas respectivas eficiência de granulação e condições das variáveis estudadas.

% Rotação crítica -X1-	Fase Líquida -X2-	Tempo de Granulação -X3-	% Enchimento tambor -X4-	Dureza (kgf)	Eficiência (%)	Intervalo de Dureza
44	430	7,0	8	2,6	33	2,5 - 3,0
44	440	6,6	12	3,5	35	3,0 - 3,5
44	440	6,3	11	3,5	38	3,5 - 4,0
44	440	5,1	12	4,4	27	4,0 - 4,5
44	440	4,8	11	4,6	27	4,5 - 5,0
44	440	4,3	10	5,0	21	5,0 - 5,5
44	440	3,6	10	5,5	11	5,5 - 6,0

Neste caso, em que a meta era maximizar apenas a dureza, observa-se que a rotação do tambor foi sempre a maior dentro do intervalo estudado neste Planejamento, ou seja, 44% vc. Ao contrário, a fase líquida foi a menor estudada (430) ou muito próxima a ela (440). O

tempo de granulação e enchimento do tambor parecem ter compensado um ao outro, sendo que, os maiores enchimentos, não são tão influenciados pelo tempo de granulação, enquanto que, para enchimentos muito baixos (como, por exemplo, 8%) o tempo de granulação influencia muito na dureza, sendo necessário um tempo de granulação maior para atingir boa resistência física dos grãos. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 4.10.

4.1.4.2 – Estudo de caso 02: Máxima Eficiência com Dureza Livre

Devido à limitação na eficiência de granulação atingida nas melhores durezas na etapa anterior, nesta nova otimização, o objetivo foi maximizar a eficiência, deixando a dureza livre. Analogamente ao que ocorreu na otimização anterior, os resultados levaram à eficiências dentro dos intervalos desejados, porém, com durezas de grânulos que não atendem a especificação do produto (Tabela 4.6). Nestas condições, a carga circulante da planta estaria sob controle, de forma a não prejudicar a granulação ou os custos de operação e tamanhos de equipamentos, porém, as durezas mais baixas, levariam a excesso de pó, comprometendo o ambiente interno da planta e também a qualidade do produto final. Isto porque ocorreria grande quantidade de quebras, formação de finos durante o manuseio do produto, o que certamente causaria problemas de especificação de granulometria, dificuldades de dosagem em campo, excesso de pó em suspensão e, conseqüentemente, reclamações de clientes.

Tabela 4.6 – Condições das variáveis X1, X2, X3 e X4, para maximização da eficiência de granulação e com dureza livre.

% Rotação crítica -X1-	Fase Líquida -X2-	Tempo de Granulação -X3-	% Enchimento tambor -X4-	Dureza (kgf)	Eficiência (%)
38	460	6,0	10	2,3	53
38	460	6,4	10	2,0	53
38	460	6,2	11	2,1	52
38	460	5,8	10	2,3	52
38	460	6,8	11	1,9	52

Assim sendo, a otimização destas importantes respostas da granulação deve ser realizada colocando restrições para que sejam atingidas tanto durezas do produto final, quanto eficiências de granulação dentro dos valores desejados, e, não necessariamente, maximizando estes valores. No caso da resistência física do produto granulado, a especificação industrial é de dureza > 2,5 kgf. A eficiência de granulação entre 48 – 52 % é desejada, levando-se em consideração que uma boa estabilidade da planta e comprometimento entre carga circulante

mínima necessária para a granulação e baixo “*throughput*” pode ser conseguido com taxas de reciclo por volta de 1:1. Considerando estas características, novas otimizações foram realizadas, mostradas na sequência.

4.1.4.3 – Estudo de caso 03: Máxima Dureza com 48 % < Eficiência < 52 %

Com o objetivo de obter durezas elevadas, que garantam a integridade física do produto, juntamente com eficiências de granulação dentro de uma faixa desejada, para que a carga circulante não seja tão alta (que seja necessário grandes equipamentos ou que sobrecarregue o sistema), e não tão baixa (que não favoreça a granulação), fez-se a otimização considerando a maximização da dureza e a eficiência de granulação seja tal que: 48% < Eficiência Granulação < 52%. Os resultados obtidos na otimização são mostrados na Tabela 4.7. Observa-se que, apenas 02 respostas atenderam a dureza de especificação do produto (dureza > 2,5 kgf), porém, muito próximas da especificação mínima, sendo que, em uma destas respostas as condições de operação seriam: 38%vc, 450 FL, 5,9 min, 11% enchimento, levando à resultados de dureza de 2,6 kgf e eficiência de granulação de 50%. No outro resultado as condições seriam: 44% vc, 450 FL, 7,1 min e 10% enchimento, com dureza de 2,6 kgf eficiência de granulação de 48%.

Tabela 4.7 – Maximização da dureza e eficiência de granulação entre 48 e 52%. Para cada eficiência, foi considerada a maior dureza encontrada na otimização e suas respectivas condições operacionais (X1, X2, X3 e X4).

% Rotação crítica -X1-	Fase Líquida -X2-	Tempo de Granulação -X3-	% Enchimento tambor -X4-	Dureza (kgf)	Eficiência (%)
38	450	7,1	9	1,7	50
38	450	5,9	11	2,6	50
38	450	6,2	9	2,2	49
44	455	7,4	10	2,2	49
38	445	6,4	10	2,3	49
44	450	7,4	10	2,3	49
38	450	6,1	9	2,4	49
39	450	6,2	10	2,4	49
44	460	7,3	10	2,2	48
38	445	6,3	10	2,4	48
44	450	7,1	10	2,6	48

Dentre os dois resultados que atenderam as exigências das respostas dureza e eficiência de granulação, na prática, a primeira opção é a mais viável de ser implementada,

visto que, a velocidade de rotação crítica é menor, o que significa que a potência requerida pelo motor será menor, significando também, menor consumo energético. O tempo de residência do produto dentro do granulador também será menor, portanto, o equipamento requerido será um pouco menor que na segunda opção, em que o tempo de residência seria de 7,1 min. Quanto ao enchimento do tambor, as respostas foram muito parecidas (11 e 10%, respectivamente), o que não representaria, na prática, uma necessidade de aumento de potência do motor.

Sendo assim, a condição:

- 38% vc
- 450 FL
- 11 % enchimento do tambor
- 5,1 min de tempo de residência

É uma condição viável de operação do processo de granulação, que mostrou, nos experimentos, atingir as condições desejadas de granulação.

4.1.4.4 – Estudo de caso 04: Máxima Eficiência com $2,5 \text{ kgf} < \text{Dureza} < 3,5 \text{ kgf}$

No Estudo de Caso 03 foram encontradas 02 soluções viáveis para o problema, porém o valor da dureza do produto final, em ambos os casos, ficou muito próximo do limite mínimo aceitável para o produto final. Assim sendo, foi proposta outra avaliação, considerando a máxima eficiência de granulação atingida, quando a dureza era limitada a valores entre 2,5 até 3,5 kgf. Os valores obtidos foram mais satisfatórios (Tabela 4.8) e reafirmaram o que foi mostrado no Estudo de Caso 01. A dureza e a eficiência andam para lados opostos (cobertor curto), ou seja, as condições que promovem uma elevada eficiência são as mesmas que conduzem a uma baixa dureza, e vice-versa (Tabela 4.8). Todos os resultados mostrados na Tabela 4.8 são viáveis e podem ser implementados na prática. Porém, os valores das variáveis indicam condições de processo muito próximas. Para a variável X1, todos os valores da otimização foram únicos e iguais à 38% v.c. No caso da F.L. os valores encontrados de 455 e 460, possuem uma diferença insignificante, frente ao próprio valor numérico, e também as perdas de vapor e água, já mencionadas no Item 4.1.1 (Figura 4.3 e Figura 4.4), além das pequenas variações de massa, perda de pó, que podem ter ocorrido durante os experimentos. O tempo de granulação também apresentou diferenças mínimas de

24 s de granulação. A porcentagem de enchimento do tambor na otimização variou entre 10 e 11, variação que também pode ser considerada insignificante. Além disto, as respostas dureza e eficiência de granulação podem ser consideradas muito próximas, levando-se em consideração os erros de medida e os desvios padrões das repetições das medidas.

Tabela 4.8 – Maximização da eficiência de granulação com dureza entre 2,5 kgf – 3,5 kgf.

% Rotação crítica -X1-	Fase Líquida -X2-	Tempo de Granulação -X3-	% Enchimento tambor -X4-	Dureza (kgf)	Eficiência (%)
38	455	4,7	11	3,1	48
38	460	4,9	11	2,9	49
38	460	5,0	11	2,8	50
38	460	5,1	10	2,8	51
38	460	5,3	10	2,6	52

4.2 – Planejamento 02

Para a execução do Planejamento 02, foram fixadas as variáveis % enchimento do tambor, % da velocidade crítica de rotação do tambor, Fase Líquida e tempo total de granulação. Os valores atribuídos para estas variáveis foram: massa de produto (SSP pó mais reciclo) de 3.326 g, correspondendo à uma % de enchimento do tambor de 13,8%, velocidade de rotação do tambor de 26,6 rpm, correspondendo à 37% da velocidade de rotação crítica, tempo total de granulação de 3 min e 40 s e Fase Líquida de 440.

No Planejamento 02, foram feitos 16 experimentos, baseados num Planejamento Composto Central com 3 variáveis e duas réplicas no ponto central, com alpha de ortogonalidade igual a 1,287. As novas variáveis estudadas foram: acidez do SSP pó, quantidade de óxido utilizado na granulação e Taxa de Reciclo, variando conforme mostrado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores numéricos das variáveis em cada um dos 16 experimentos do Planejamento 03.

	X1	X2	X3	Respostas	
Experimento	Acidez SSP (%)	Reciclo (Rec/SSP)	Óxido (kg/t)	Dureza (kgf)	Eficiência de Granulação (%)
1	8,0	0,3	5	*	0
2	11,5	0,3	5	*	0
3	8,0	1,8	5	*	0
4	11,5	1,8	5	1,9	20
5	8,0	0,3	27	1,6	18
6	11,5	0,3	27	*	0
7	8,0	1,8	27	*	0
8	11,5	1,8	27	2,1	45
9	7,5	1,0	16	1,7	6
10	12,0	1,0	16	3,3	21
11	9,8	0,0	16	*	0
12	9,8	2,0	16	2,6	41
13	9,8	1,0	2	2,1	6
14	9,8	1,0	30	2,5	56
15	9,8	1,0	16	2,1	34
16	9,8	1,0	16	1,8	47

* A eficiência de granulação foi zero, ou seja, não resultou em grânulos do tamanho padrão para análise de dureza.

4.2.1 – Dureza

Os resultados dos experimentos foram tratados no Statistica[®] 7, através de Regressão Múltipla considerando uma probabilidade máxima de erro no teste de hipótese de significância dos parâmetros igual a 10%. As variáveis X3 e X1², apesar de não serem significativas para o intervalo de confiança proposto, quando retiradas, aumentavam consideravelmente os resíduos, com conseqüente redução do R². Desta forma, elas não foram retiradas das análises dos experimentos. O coeficiente de correlação encontrado foi de R²=0,93, com erro estimado de 0,23. O resumo dos resultados da Regressão Múltipla realizada e os parâmetros relativos à cada variável no modelo proposto são mostrados na Tabela 4.10. Na Figura 4.22 é mostrado o gráfico do resíduo pelo valor predito para a regressão da dureza.

Tabela 4.10 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta dureza do produto final.

R²: 0,91			Erro padrão de estimativa: 0,17	
Variável	B	Erro padrão de B	t (3)	p-level
Interseção	2,10	0,11	18,99	0,00032
X1	0,59	0,16	5,09	0,01469
X2	0,50	0,15	3,22	0,04870
X3	0,19	0,12	1,66	0,19464
X1 ²	0,23	0,12	1,97	0,14313
X1X3	-0,47	0,18	-2,55	0,08403
X2X3	-1,06	0,21	-5,10	0,01455

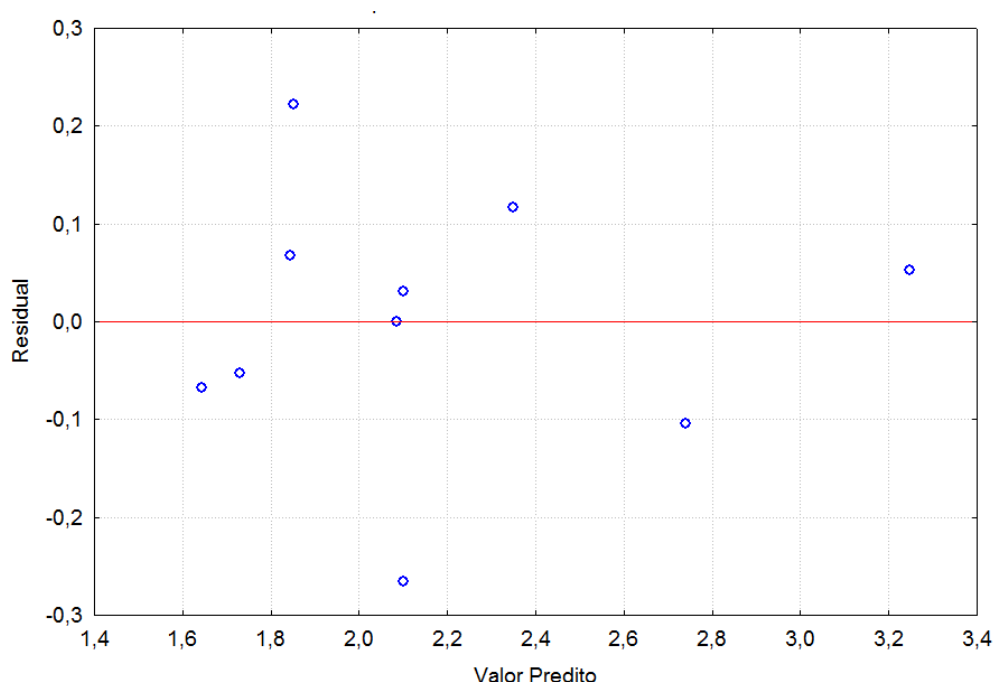


Figura 4.22 – Valores preditos e resíduos para a Regressão da resposta de dureza do Planejamento 03.

Na Figura 4.23 é mostrada a superfície de resposta da dureza em relação às variáveis Acidez do SSP pó (X1) e Taxa de Reciclo (X2), com o óxido no nível central. Observa-se que a acidez do SSP tem uma relação direta com a dureza, sendo que, na faixa estudada, quanto maior a acidez do SSP pó, maior a dureza do produto final. A acidez propicia maiores deformações plásticas, que aumentam a taxa de saturação dos grânulos através da redução dos espaços entre as partículas, gerando forças capilares fortes, que mantêm os aglomerados unidos e com maior resistência. A taxa de reciclo também apresentou uma relação direta e proporcional com a dureza, conforme esperado, pois, quanto maior a taxa de reciclo, maior o número de sementes pré-formadas no granulador, ou seja, grânulos que já passaram pela etapa de granulação, secagem, resfriamento e voltaram ao circuito. Estes possuem o núcleo já

formado e com baixa umidade e, portanto, tiveram mais tempo de se compactar e formar grânulos com maior resistência física. Para as menores taxas de reciclo avaliadas o aumento da acidez dentro da faixa estudada propiciou um aumento na dureza dos grãos de 1,0 para 2,5 kgf. Já para as taxas de reciclo altas (+1,287) a elevação da acidez do SSP pô aumentou a dureza de 2,5 para aproximadamente 4,0 kgf. Isto é, para ambos os extremos de taxa de reciclo, o aumento da acidez do SSP pô, aumentou a dureza dos granulados em média, em 1,5 kgf, significando que, percentualmente, com as taxas de reciclo menores, o acréscimo da acidez tem mais efeito sobre a dureza do que para taxas de reciclo maiores (aumento de 250% para reciclo baixo e de 160% para reciclo alto).

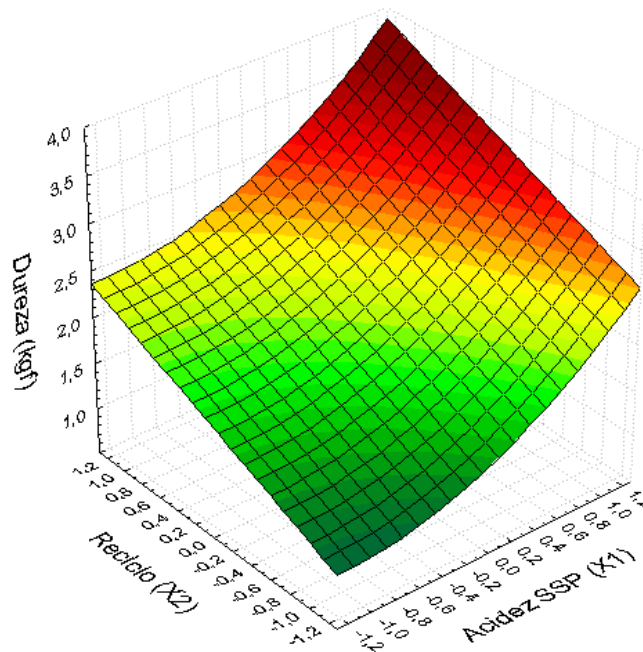


Figura 4.23 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Taxa de Reciclo (X2).

Com o aumento da tensão aplicada no SSP pô, ele se comporta como um fluido tixotrópico, ou seja, diminui sua viscosidade com o aumento da tensão aplicada. Esta característica está associada à acidez do SSP, sendo que, quanto maior a acidez, mais o comportamento plástico se pronuncia, facilitando o crescimento do grânulo, devido à migração do ligante dos interstícios do grânulo para sua superfície. A saturação dos poros é atingida por compactação, com consequente aumento da resistência física. Ao contrário, acidez baixa, resulta em maior dificuldade de compactação, maiores espaços entre as partículas do aglomerado, que atingem a saturação por preenchimento de poros. Nestes casos o grânulo contém maior quantidade de ligante, e também espaços vazios, onde as forças

pendulares são a maioria e são elas que mantêm o aglomerado unido. Os resultados sugerem que, com o aumento da acidez e consequente aumento da plasticidade do grânulo, as forças pendulares são substituídas pela funiculares e, por fim, para acidez mais alta, pelas capilares.

Nos experimentos 09 e 10, a única variável é a acidez do SSP. Assim sendo, é possível ilustrar a influência da acidez na formação dos grânulos, utilizando pelotas típicas formadas nestes experimentos como exemplo. Nas imagens feitas utilizando lupa (Figura 4.24a e b) observa-se que o anel externo formado no produto do Experimento 10 é bem mais espesso que o anel do Experimento 09. Esta característica pode ser consequência da acidez do SSP, que, por facilitar a granulação, leva a consolidação com formação de camada de finos residuais, (Mecanismo de Formação de Consolidação e Camadas, Wildeboer et al., 2005), que, devido a plasticidade (acentuada pela acidez) e o comportamento tixotrópico, forma uma borda mais grossa e compacta (mesmo quando comparados com experimentos com mesmo tempo de granulação e velocidade de rotação do tambor).

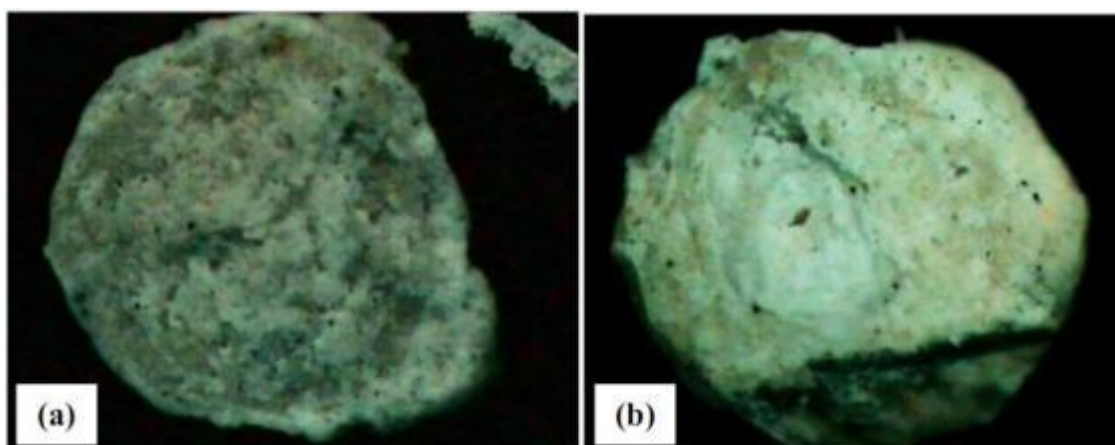


Figura 4.24 – Grânulos típicos formados no Exp. 09 (a), com anel externo delgado e menor cimentação e Exp. 10 (b), com maior cimentação e anel externo espesso.

As diferentes colorações e texturas nos grânulos, tanto à vista desarmada (Figura 4.24), quanto nas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4.25), indicam heterogeneidade de composições química. A análise por microscopia eletrônica de grânulos do Experimento 09 mostra presença abundante de grãos de apatita não assimilados (branco) e barita (branco brilhante), Figura 4.25. A borda, bem fina, refere-se à óxidos e fosfatos de alumínio. As zonas de coloração cinza claro são constituídas por sulfato e fosfatos de cálcio, enquanto que o cinza mais escuro representa regiões ricas em alumínio.

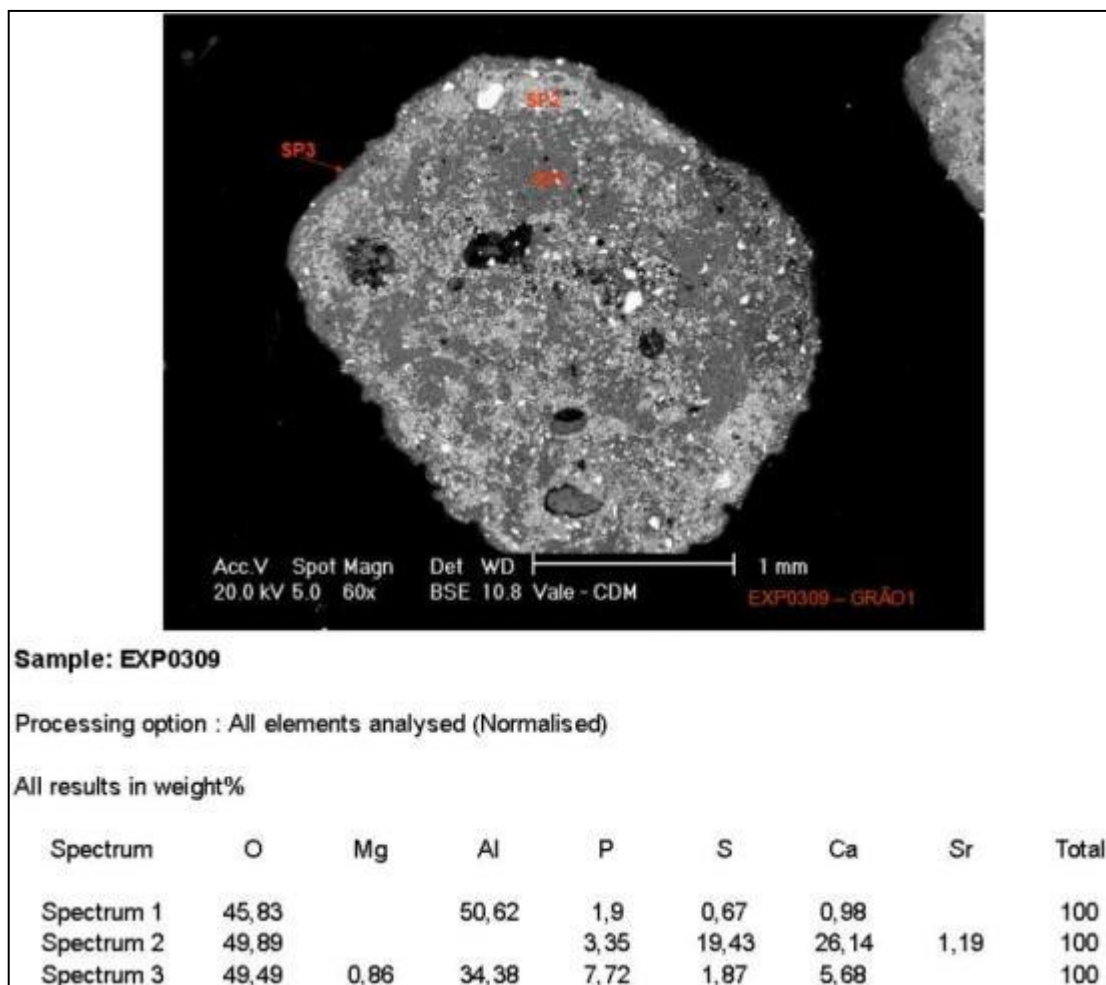


Figura 4.25 – MEV e EDS de grânulo típico, representando o Experimento 09.

A Figura 4.26 representa a seção polida de um grânulo típico obtido no Experimento 09 (a). A Figura 4.26(b), (c), (d) e (e) mostram detalhes da sessão deste mesmo grão e a composição química avaliada é mostrada na tabela contida na Figura 4.26.

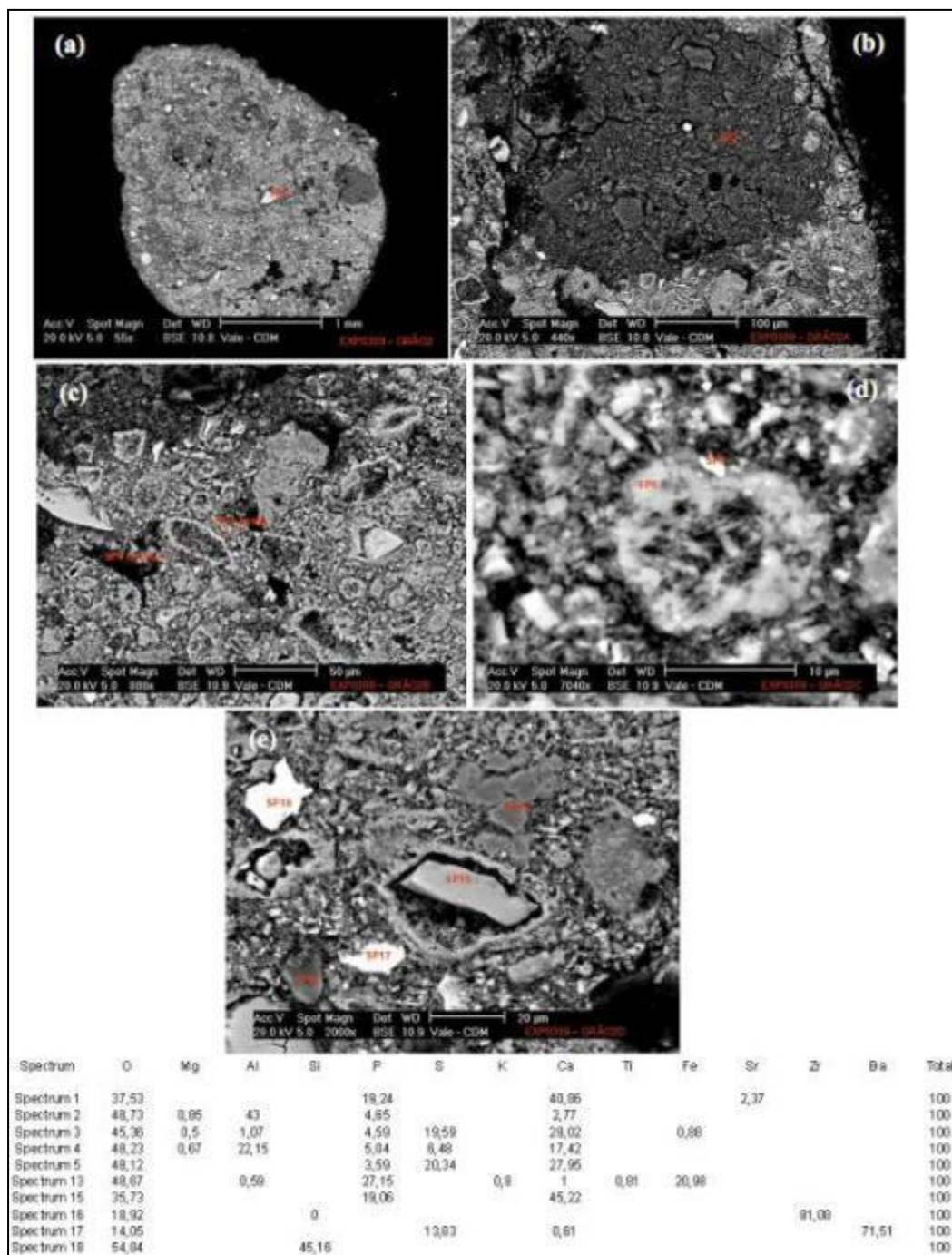


Figura 4.26 – Pelota típica do Experimento 09 e microanálises feitas por EDS de seções e pontos mensurando a composição química básica de formações características.

A Figura 4.27 mostra a superfície de resposta da influência do óxido (X3) e da acidez do SSP (X1) na dureza, mantendo o recíclo no nível central. O óxido utilizado nas granulações reage com a acidez livre do SSP pó, ou seja, com o ácido fosfórico livre, formando fosfatos que conferem maior plasticidade à massa, tornando a fase líquida mais viscosa e, portanto, modificando a forma de dispersão da fase líquida: menores viscosidades levam à melhores distribuições do ligante (distribuição no interior do grão mais homogênea, e

maior porosidade intragranular), enquanto que, viscosidades mais altas promovem imersão da partícula no ligante, gerando partículas com casca mais densa.

Desta forma, o aumento da dosagem do óxido aumenta a dureza do produto para acidez baixa ou intermediária, por agir como um ligante mais eficiente, gerando pontes dos sais formados pelo óxido que ligam as partículas entre si (Figura 4.27). Assim, sendo, o aumento do óxido, fortalece cada vez mais a força destas pontes, além de reduzir o espaço dentro do grânulo ocupado por elas, visto que, aumenta a capacidade de deformação das partículas, substituindo as forças internas de menos fortes, para mais fortes.

Quando a dosagem do óxido é muito alta, a acidez do SSP pó praticamente não interferiu na dureza, podendo indicar que, neste caso, a interferência do óxido se sobrepõe a interferência da acidez. A adição do óxido neutraliza a acidez do SSP pó, levando a produtos com acidez mais baixa. Porém, o óxido aumenta significativamente a viscosidade trazendo duas consequências principais, que estão diretamente ligadas à dureza e estruturação interna do grão:

- A maior viscosidade pode provocar dificuldade de secagem, resultando em umidades altas do produto final, que reduz a dureza;
- Viscosidades altas geram forças capilares também altas, que podem impedir que a fase líquida entre completamente nos grãos, gerando vazios internos grandes. Com a secagem, a fase líquida é retirada e os sais se recristalizam, porém, os grandes sulcos e vazios formados, ficam frágeis, podendo levar a redução da dureza, devido aos altos índices de porosidade dos grãos aliados à falta de FL que ajuda a unir os grãos entre si.

No ponto de maior acidez, percebe-se que com o aumento da dosagem de óxido a dureza diminui, indicando que, as interações entre o óxido e a acidez livre, afetam negativamente a dureza do produto final, possivelmente devido às características citadas acima (Figura 4.27).

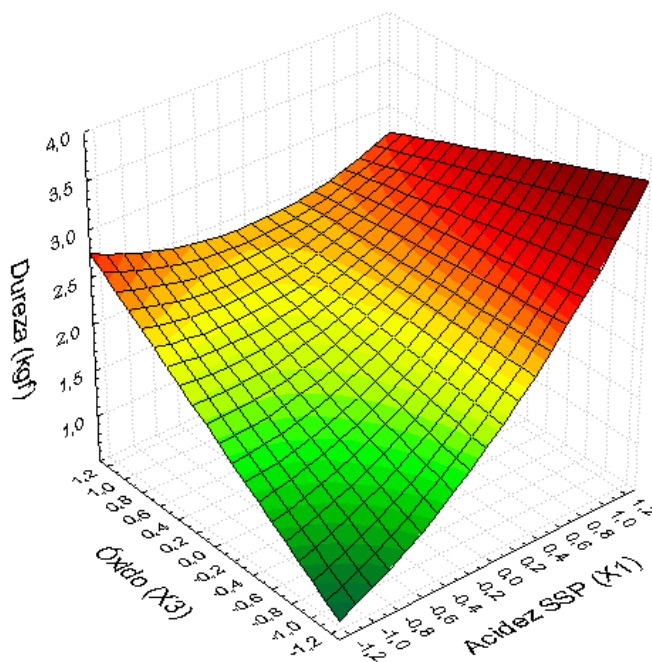


Figura 4.27 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Óxido utilizado na granulação (X3).

A Figura 4.28 apresenta a mesma superfície de resposta da dureza em relação às variáveis Taxa de Reciclo (X2) e Quantidade de Óxido utilizada na Granulação (X3), com a acidez no nível central, em dois ângulos diferentes. Observa-se que, para baixas dosagens de óxido, o aumento da taxa de reciclo leva a um acréscimo na dureza do produto, o que já era esperado. Para taxas de reciclo baixas o aumento da dosagem de óxido aumenta a dureza, ou seja, nesta região, o efeito da plasticidade do óxido, e grande aumento de viscosidade do ligante, leva à formação de pontes mais rígidas entre as partículas, unidas por forças capilares.

Porém, nas condições de alta dosagem de óxido e alta taxa de reciclo a dureza do granulado caiu drasticamente. Apesar das maiores taxas de reciclo, favorecerem secagem, grandes dosagem de óxidos podem elevar demasiadamente a viscosidade da fase líquida, gerando dificuldade de imersão da fase líquida no interior dos grãos, e também problemas de secagem. Outra abordagem é que o reciclo utilizado em todos os experimentos do Planejamento 02, possuía dosagem de óxido constante, ou seja, o núcleo do grânulo era formado por reciclo que não continha a mesma dosagem de óxido que a massa granulada.

Desta forma, não é possível afirmar se a queda na dureza para alta acidez do SSP pó e altas taxas de reciclo foi devida à dificuldade de secagem, ocasionada pelas altas dosagem de óxido, ou pela não uniformidade entre reciclo e composição utilizada nas granulações.

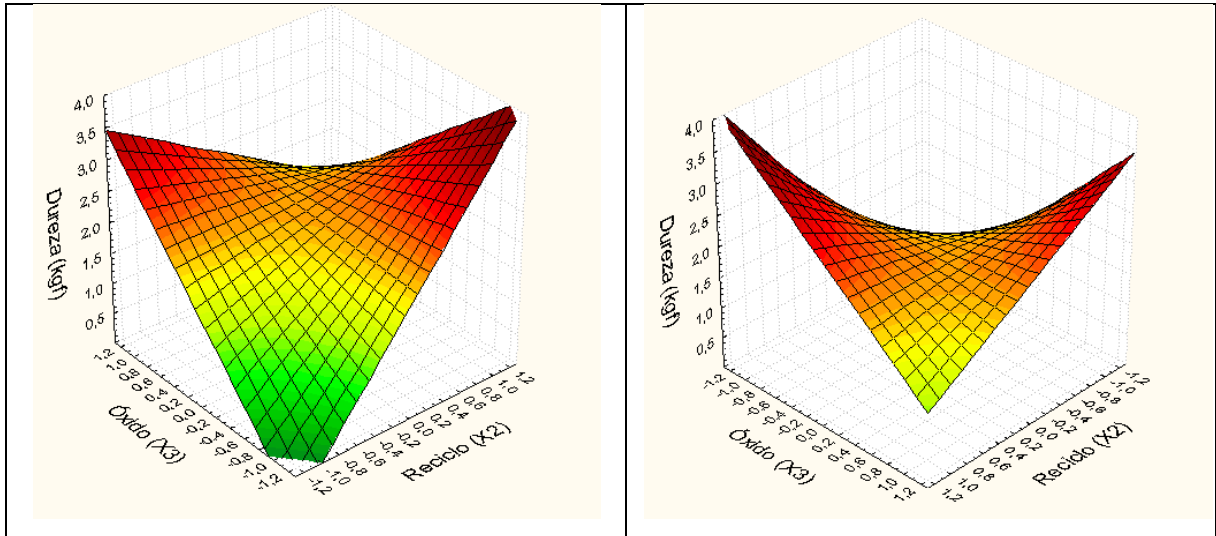


Figura 4.28 – Superfície de resposta de dureza com as variáveis Taxa de Reciclo (X2) e Quantidade de Óxido utilizada na granulação (X3), vista por dois ângulos (a) e (b).

No Experimento 12, a taxa de reciclo foi de 2:1, a maior avaliada no Planejamento 02, e a dosagem de óxido foi de 16 kg/t. Já no Experimento 13, a taxa de reciclo foi de 1:1 e a dosagem de óxido equivalente à 1,8 kg/t (a menor dosagem de todos os experimentos). Pela grande quantidade de reciclo do Exp 12, muitos grânulos formados na malha avaliada, eram compostos por aglomeração de 2, 3 ou mais grânulos menores (Figura 4.29). No experimento 13, a pequena quantidade de óxido dosada e a baixa taxa de reciclo, quando comparado ao Experimento 12, levaram a grânulos menos agregados, com vazios concêntricos impressos por fraturas e segregações composicionais (Figura 4.30).

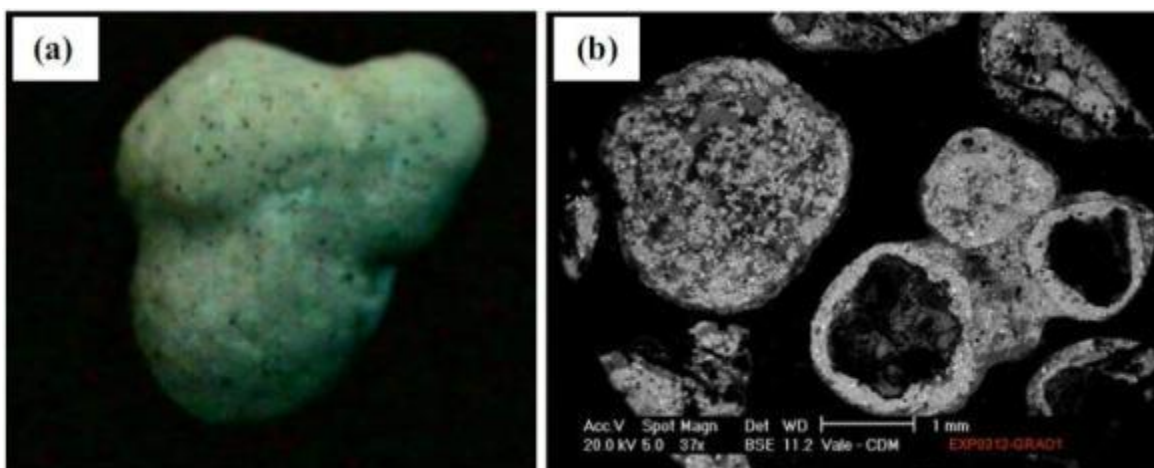


Figura 4.29 – Foto com lupa de grânulo típico obtido no Experimento 12 (a) e MEV de sessão polida de pelotas do Experimento 12 (b).

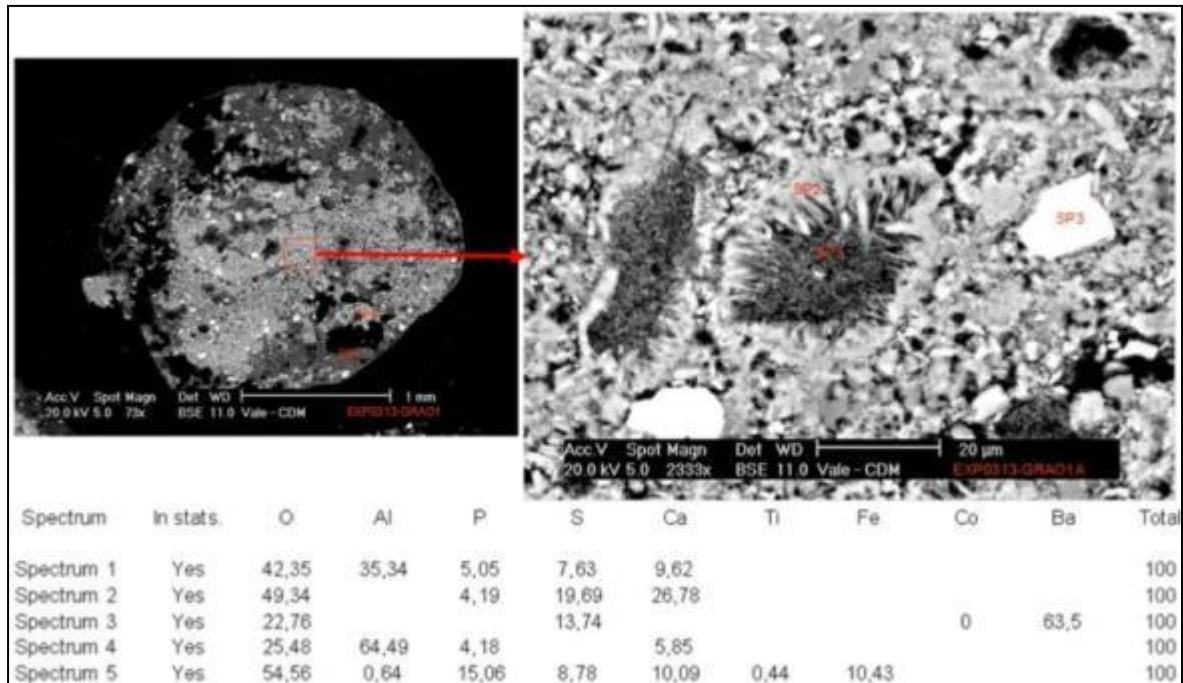


Figura 4.30 – Grânulo típico formado no Experimento 13: vazios internos e sulcos concêntricos, diferenças de cores indicam segregação composicional.

Comparando as pelotas da malha + #8 - #7 (grãos das mesmas malhas utilizadas para as análises de dureza) dos Experimentos 13 e 14, em que a única diferença nas condições operacionais foi na dosagem de óxido utilizada nas granulações (2 kg/t e 30 kg/, respectivamente). Observa-se que as pelotas oriundas do experimento 13, no qual a quantidade de óxido utilizada foi muito pequena, apresentam grandes descontinuidades, caracterizadas por sulcos e vazios (Figura 4.31a). Enquanto que os grânulos com maior quantidade de óxido, e, portanto, maiores plasticidades, apresentam-se mais coesos, com maior cimentação, indicando melhor reação, como resultado de produtos com intensa assimilação pelo processo químico, contendo colorações diversas, representando heterogeneidade na composição (Figura 4.31b).

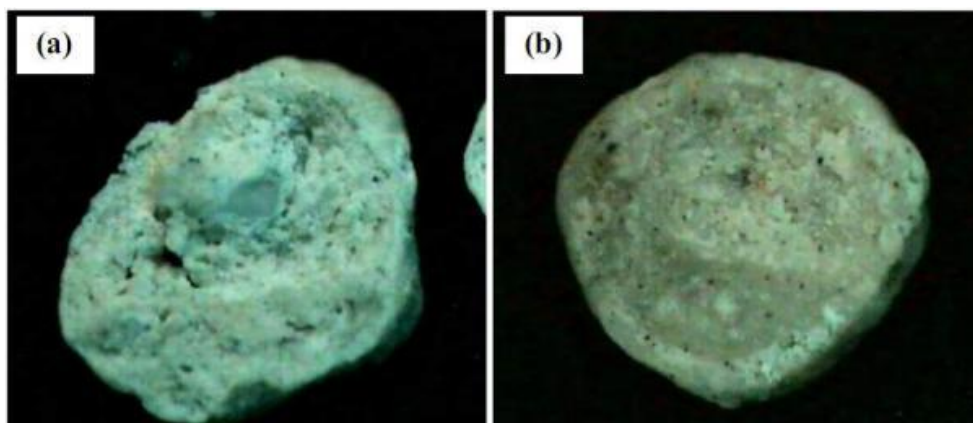


Figura 4.31 – Lupa de sessões de grânulos típicas do Experimento 13, com dosagem de óxido de 1,8 kg/t (a) e 14 (b), com dosagem de óxido correspondendo à 30 kg/t.

O Experimento 05, com baixa acidez do SSP pó, taxa de reciclo praticamente inexistente e alta dosagem de óxido, levou a formação de grânulos com alta taxa de aglomeração de partículas muito pequenas e grande quantidade de poros, conforme mostrado na Figura 4.32 e na Figura 4.34. Na Figura 4.34 é apresentado um mapeamento dos constituintes: fósforo, enxofre, cálcio, sílica, alumínio, magnésio e ferro, obtido por MEV e EDS indicando a localização e dando uma ideia de distribuição destas substâncias no grânulo.



Figura 4.32 – Foto tirada com lupa de seção interna típica de grânulos do Experimento 05: observa-se grande aglomeração de partículas pequenas.

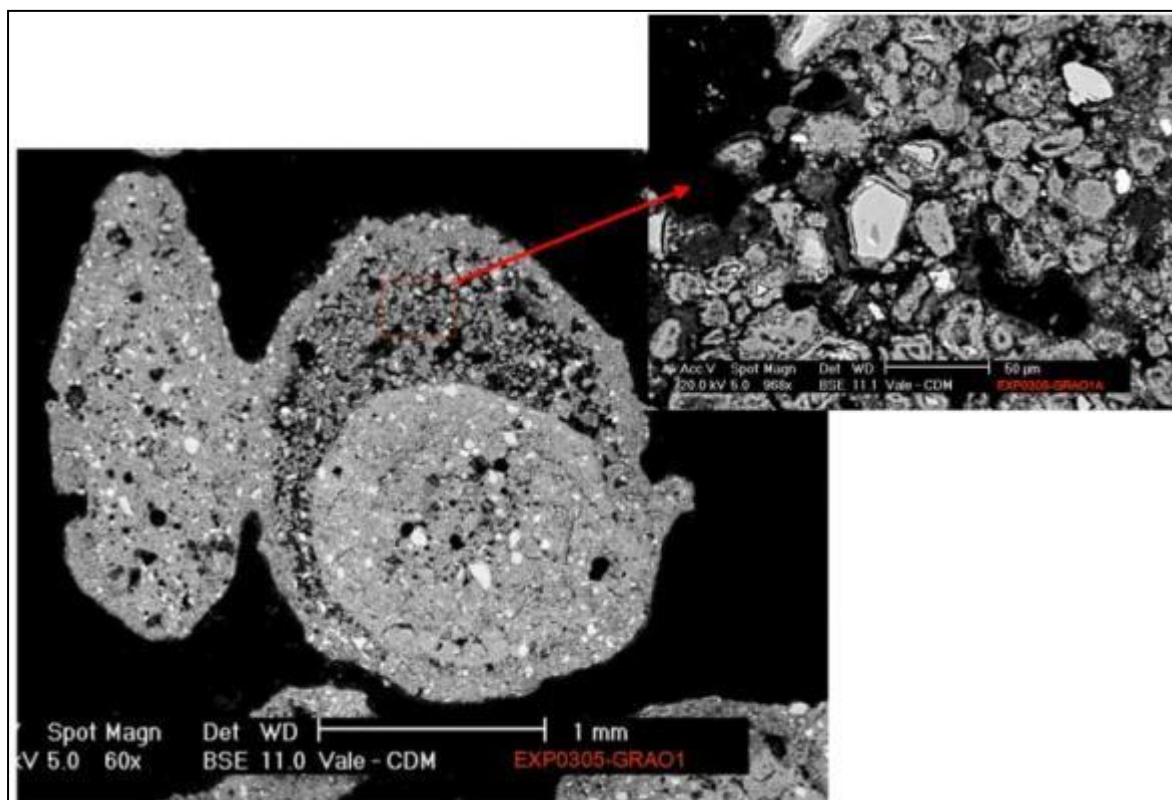


Figura 4.33 – MEV de grânulo do Experimento 05 mostrando grande quantidade de poros, e mecanismos de formação típica por aglomerados (coalescência).

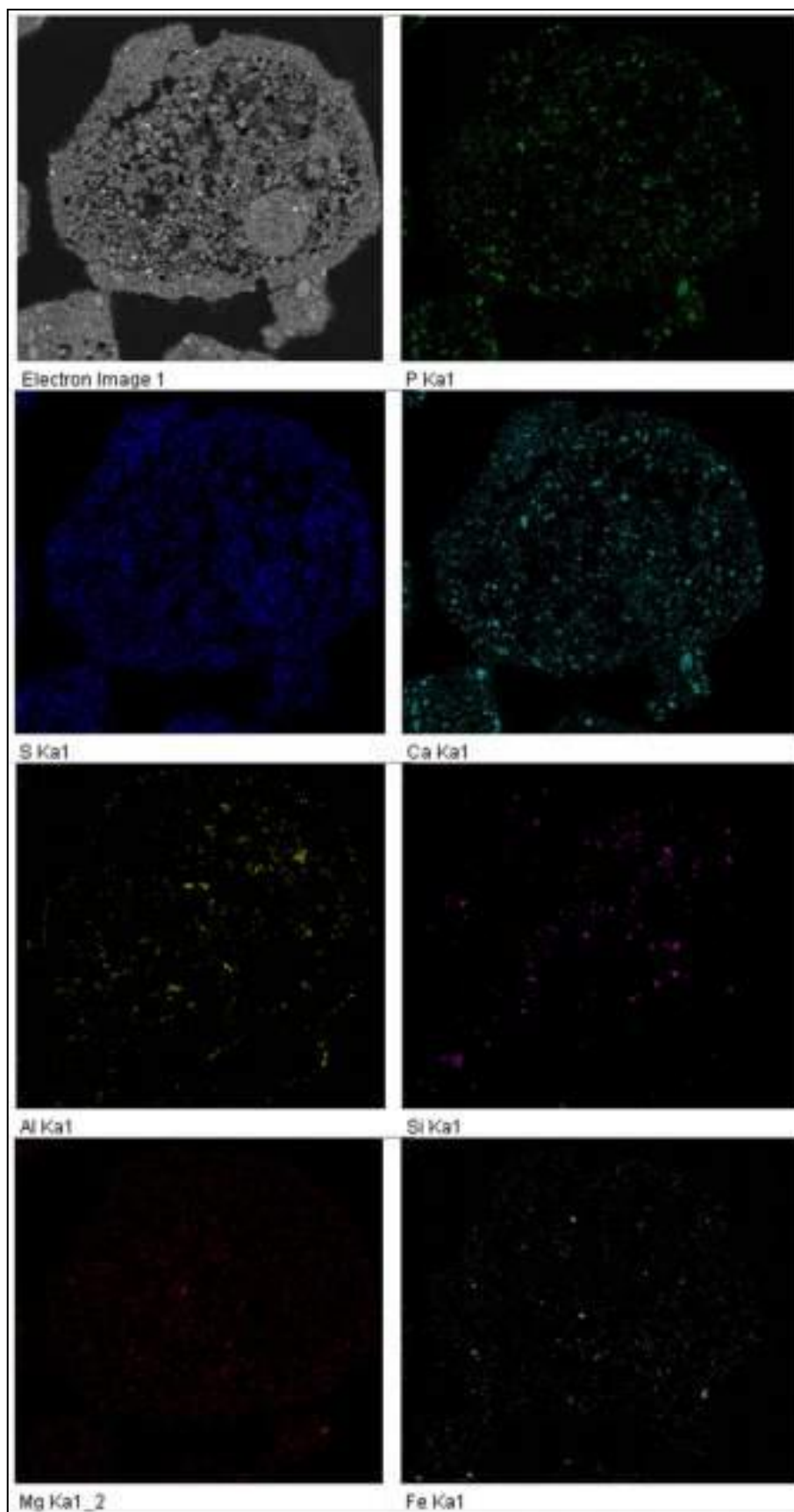


Figura 4.34 – Mapeamento da composição da superfície polida de interior de grânulo típico do Experimento 05, mostrando dispersão das composições de elementos no interior da seção avaliada.

No Experimento 04, a dosagem de óxido foi muito pequena, porém, a acidez do SSP pó era alta, e, como resultado, obteve-se grânulos com alto grau de compactação e cimentação e poucos poros, porém maiores, conforme mostrado na Figura 4.35. Significando que, com uma taxa de reciclo muito baixa e acidez baixa do SSP pó, mesmo com alta dosagem de óxido, a compactação foi baixa, e o mecanismo de formação foi aglomeração. Enquanto que, baixa dosagem de óxido, com alta acidez e reciclo também alto, levou a melhor cimentação e reação na granulação. Portanto, a acidez do SSP pó e taxa de reciclo interferiram mais na compactação do grão do que a dosagem de óxido.

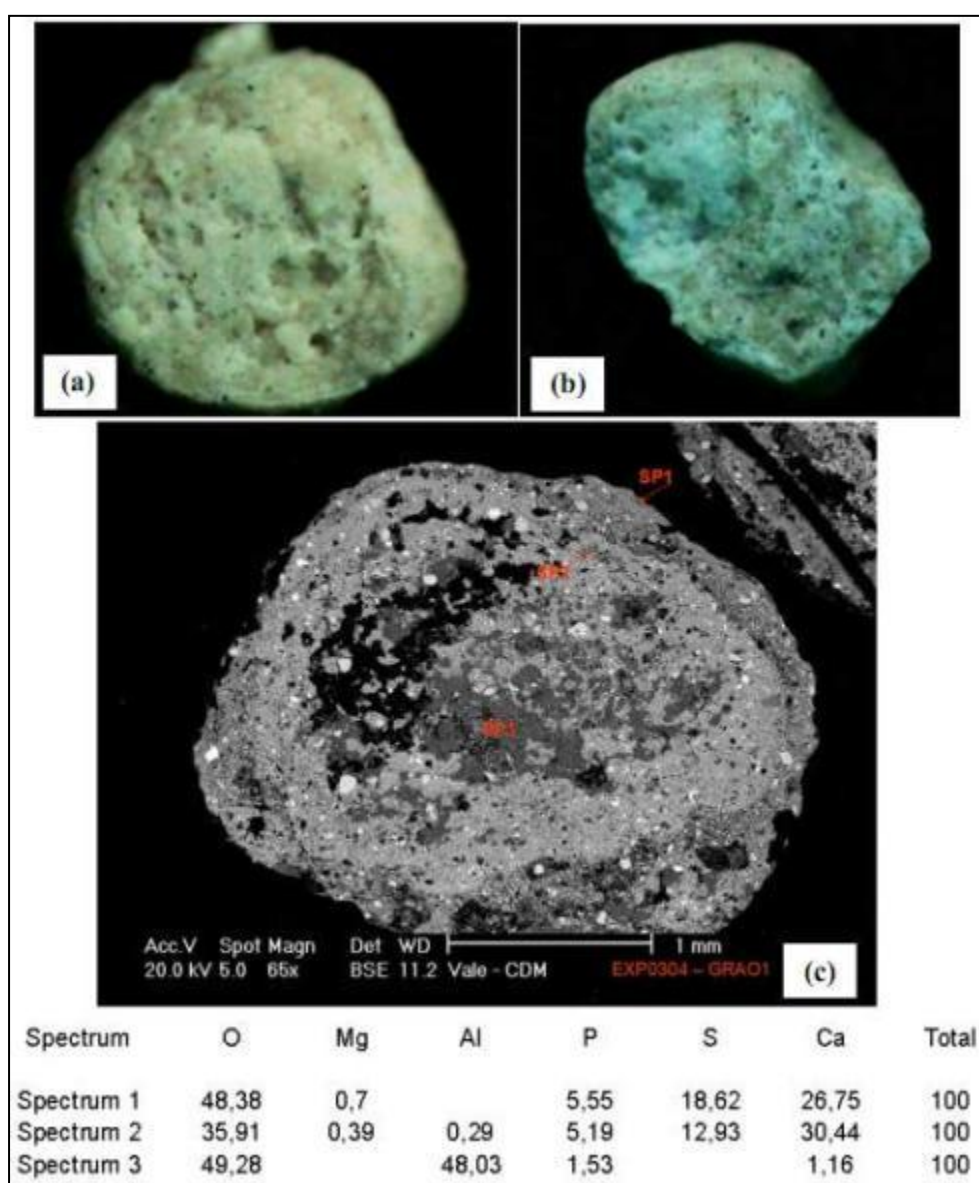


Figura 4.35 – Grãos típicos do Exp. 04, com baixíssima dosagem de óxido (a), alta acidez do SSP pó (b) e alta taxa de reciclo (c).

4.2.2 – Eficiência de Granulação

A influência das variáveis estudadas na resposta Eficiência de Granulação do Planejamento 02 foi obtida por Regressão Múltipla. Observou-se que o aumento das variáveis isoladas Taxa de Reciclo (X2) e dosagem de óxido utilizado (X3), e a interação entre estas variáveis (X2X3) favorecem a eficiência de granulação; enquanto que as variáveis quadráticas relativas à acidez do SSP pó ($X1^2$) e a taxa de reciclo ($X2^2$) interferem negativamente na eficiência (Tabela 4.11), indicando uma não linearidade no efeito dessas variáveis. O coeficiente de correlação obtido na regressão foi de $R^2=0,96$ e o erro da estimativa de 5,8. Os resíduos, ou seja, a diferença entre os valores observados e preditos pelo modelo da regressão são mostrados na Figura 4.36.

Tabela 4.11 – Resultado da Regressão Múltipla feita no Statistica® onde são mostradas as variáveis que interferem na Eficiência de Granulação.

R²: 0,96			Erro padrão de estimativa: 5,8	
Variável	B	Erro padrão de B	t (7)	p-level
Interseção	40,5584	3,441661	11,78454	0,000007
X2	12,9780	1,963482	6,60971	0,000302
X3	11,8108	2,245915	5,25878	0,001175
X1 ²	-16,4649	2,740364	-6,00828	0,000538
X2 ²	-12,5316	2,740364	-4,57299	0,002565
X2X3	11,3570	2,468601	4,60060	0,002482

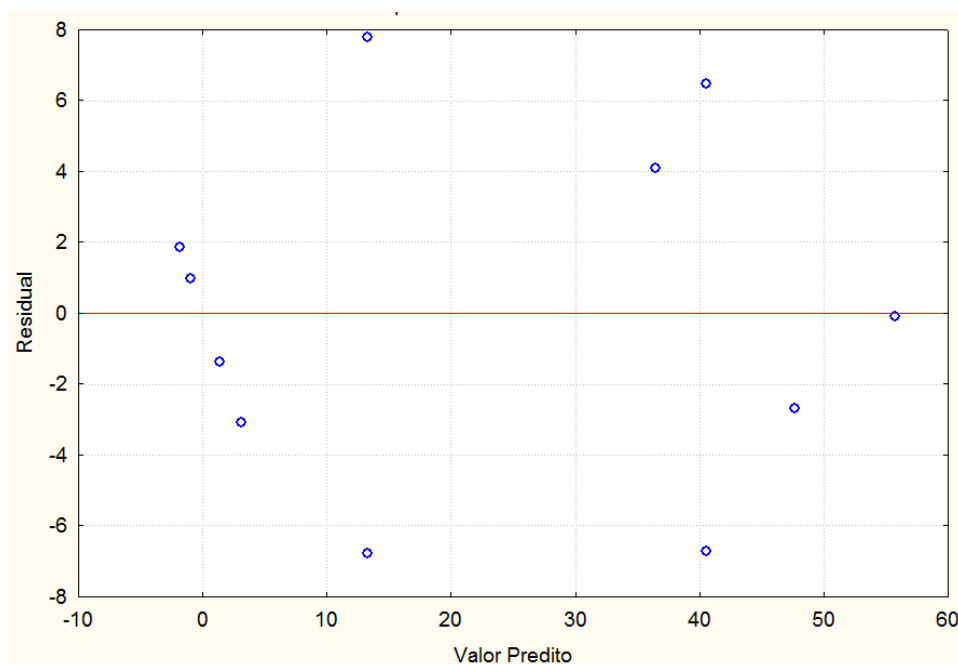


Figura 4.36 – Valores preditos e resíduos para a Regressão da resposta Eficiência de Granulação.

A Figura 4.37 apresenta a superfície de resposta da eficiência de granulação em função da acidez SSP e do óxido, com a taxa de reciclo no nível central. Observou-se que, dentro da faixa de acidez do SSP pó avaliada, a eficiência de granulação aumenta até valores intermediários, e, acima destes valores, a eficiência volta a diminuir. Para acidez mais baixa, a eficiência é baixa, devido ao excesso de finos, enquanto que, para acidez mais alta, ocorre excesso de formação de grossos. Em relação à quantidade de óxido adicionada, ocorre sempre uma tendência de aumento da eficiência, com o aumento da adição de óxido. O óxido confere maior plasticidade à massa a ser granulada, e maior viscosidade ao ligante, favorecendo não só a granulação, mas também a formação de pontes mais resistentes entre ligante e sólidos.

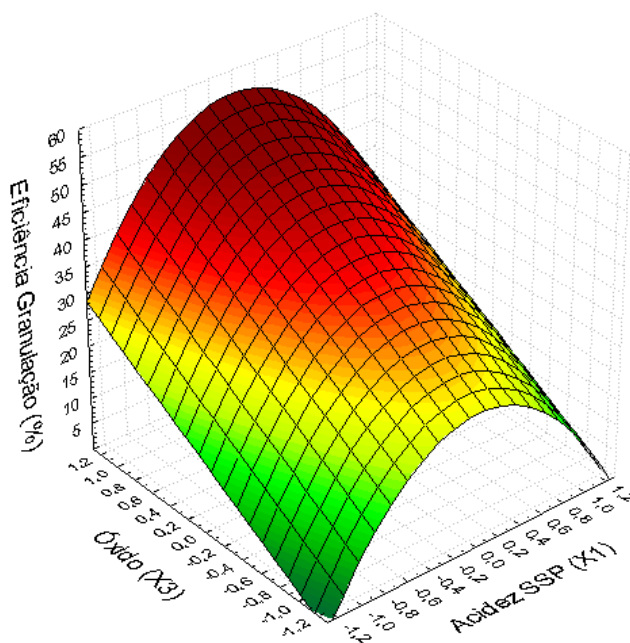


Figura 4.37 – Superfície de resposta da Eficiência de Granulação com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Quantidade de Óxido utilizada na granulação (X3).

Considerando os experimentos com a mesma taxa de reciclo e acidez do SSP pó, e avaliando a influência entre a quantidade de óxido utilizada e a correspondente eficiência de granulação, A Figura 4.38 evidencia que o aumento do óxido dosado aumenta a eficiência da granulação, independente da taxa de reciclo ou acidez do SSP pó utilizado.

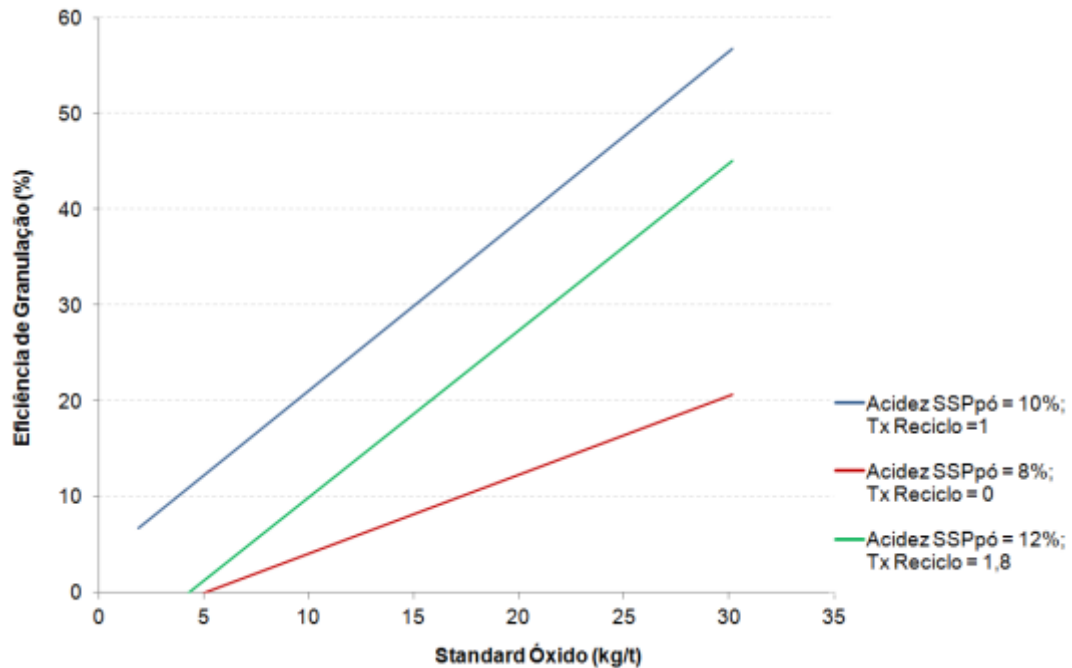


Figura 4.38 – Observa-se um aumento da eficiência de granulação com o aumento da dosagem de óxido.

A superfície de resposta da Eficiência de Granulação em relação às variáveis Taxa de Reciclo (X2) e Acidez do SSP pó (X1), com o óxido no nível central, é mostrada na Figura 4.39. Observa-se que existe uma Taxa de Reciclo ótima que resulta em maiores Eficiências de Granulação. Isto ocorre devido à aglomeração por meio do agrupamento de partículas pequenas nos espaços vazios entre as grandes, resultando em bons resultados de resistência física dos grânulos aliadas as melhores possibilidades de formação de partículas e colisões efetivas. Observa-se também que enquanto que, para Acidez baixa, a Eficiência de granulação é baixa devido à dificuldade de granulação e excesso de finos, para a Acidez alta, a Eficiência de Granulação é baixa pelo motivo oposto, ou seja, excesso de grossos. Acidez baixa deve dificultar este encontro entre partículas, a acidez alta provavelmente favorece não só os melhores encaixes entre as partículas, ou seja, partículas de vários tamanhos se conectam, favorecendo à granulação ao extremo, ao ponto de gerar grandes aglomerados, “*overgranulation*”, e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência da granulação da faixa considerada ótima (produto -#7 até +#9).

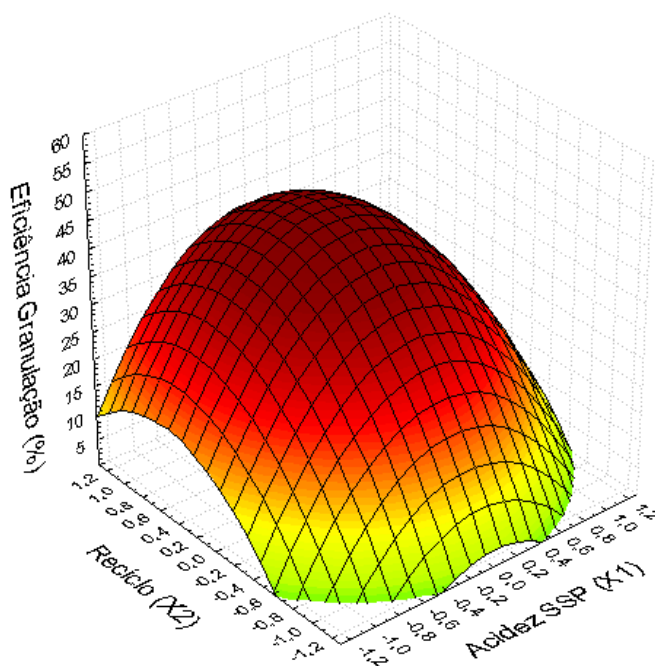


Figura 4.39 – Superfície de resposta da Eficiência de Granulação com as variáveis Acidez do SSP (X1) e Taxa de Reciclo (X2).

4.3 – Planejamento 03

No Planejamento 03 foram estudadas as interferências de 03 variáveis no desempenho e qualidade de granulações em tambores de SSP. As variáveis avaliadas neste planejamento foram: taxa de reciclo, rotação do tambor (em termos de % da velocidade crítica de rotação) e tempo de residência do produto no granulador. Da mesma forma que nos planejamentos anteriores, também foi montado um Planejamento Composto Central (PCC), com duas réplicas no centro (Tabela 4.12). Neste caso totalizando 16 experimentos. O alpha para ortogonalidade calculado foi de 1,287. O valor numérico de cada variável é mostrado na Tabela 4.12, juntamente com o valor correspondente de outra variável. No APÊNDICE B são apresentadas fotos de alíquotas de todas as granulações deste planejamento, para melhor visualização da sensibilidade das granulações às variáveis estudadas. O resumo dos 16 experimentos, constando as condições experimentais, e os resultados de cada granulação, como acidez, pH, água livre do produto final e da saída do granulador, dureza e eficiência de granulação, é mostrado no APÊNDICE A.

Tabela 4.12 – Valores numéricos das variáveis em cada um dos 16 experimentos do Planejamento 03.

	X1	X2	X3	Respostas	
Experimento	Taxa Reciclo	% velocidade crítica	Tempo de granulação (min)	Dureza (kgf)	Eficiência de Granulação (%)
1	0,3	33,0	4,4	2,4	15
2	1,8	33,0	4,4	3,2	18
3	0,3	43,0	4,4	2,0	5
4	1,8	43,0	4,4	3,1	40
5	0,3	33,0	9,0	*	0
6	1,8	33,0	9,0	2,9	17
7	0,3	43,0	9,0	*	0
8	1,8	43,0	9,0	2,7	18
9	0,0	38,0	6,7	*	0
10	2,0	38,0	6,7	2,4	3
11	1,0	31,6	6,7	3,4	20
12	1,0	44,4	6,7	3,5	23
13	1,0	38,0	3,7	2,7	41
14	1,0	38,0	9,7	2,9	39
15	1,0	38,0	6,7	3,1	29
16	1,0	38,0	6,7	3,0	34

* A eficiência de granulação foi zero, ou seja, não resultou em grânulos do tamanho padrão para análise de dureza.

As análises estatísticas dos dados foram complementadas com análises por imagem dos grânulos de cada experimento, para melhor entendimento da configuração física e formação das pelotas, possibilitando uma interpretação mais completa através de analogias entre resultados numéricos e aspecto físico das granulações.

4.3.1 – Dureza

A regressão múltipla para a resposta dureza dos grânulos indicou que todas as variáveis avaliadas neste planejamento influenciam na dureza (Tabela 4.13). Tanto em suas formas lineares quanto quadráticas, além de uma interação entre as variáveis X1 e X3 (Taxa de Reciclo e tempo de granulação). O coeficiente de correlação encontrado foi muito bom, e os valores preditos muito próximos dos encontrados experimentalmente (Figura 4.40).

Tabela 4.13 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta dureza do produto final.

R²: 0,916			Erro padrão de estimativa: 0,17	
Variável	B	Erro padrão de B	t (3)	p-level
Interseção	3,08	0,11	29,15	0,00000
X3	0,19	0,06	3,04	0,01888
X1 ²	-0,39	0,09	-4,43	0,00305
X2 ²	0,22	0,08	2,67	0,03208
X3 ²	-0,19	0,08	-2,28	0,05675
X1X3	-0,25	0,08	-3,14	0,01630

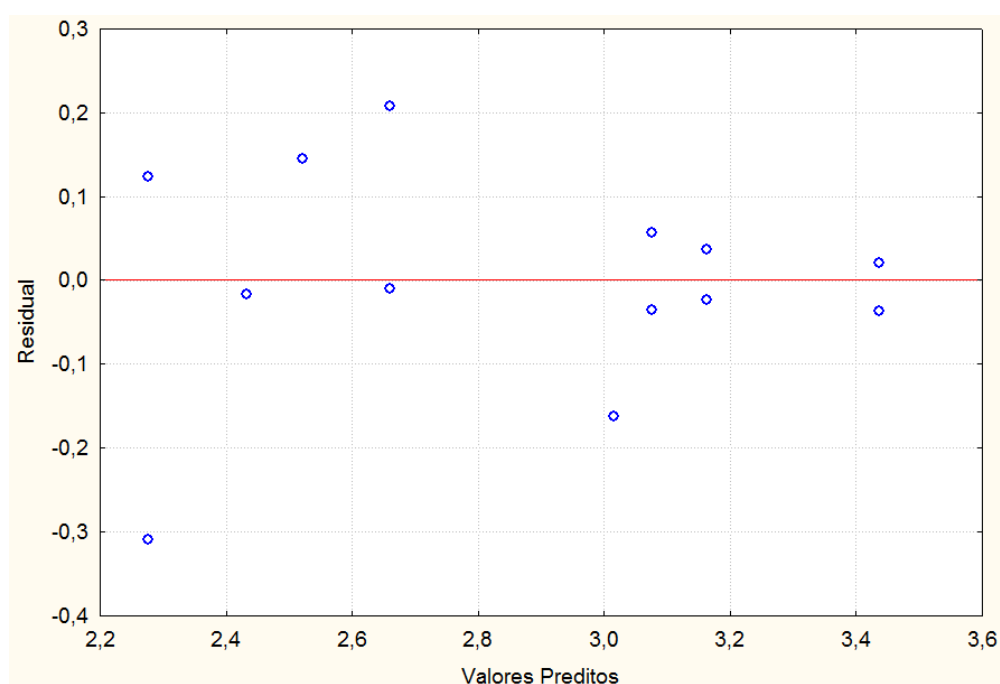


Figura 4.40 – Valores preditos e resíduos para a Regressão da resposta de dureza.

A superfície de resposta da dureza dos grânulos variando-se a taxa de reciclo (X1) e o tempo de granulação (X3) com a % da velocidade crítica no nível central, é mostrada na Figura 4.41. Observa-se que, as menores durezas foram atingidas para baixos tempos de granulação aliados a baixas taxas de reciclo (Figura 4.42 a Figura 4.44). Ou seja, para baixas taxas de reciclo, não existem grânulos pré-formados, que já passaram pelas etapas de classificação e secagem, e, conseqüentemente, que já estão mais secos, e passarão novamente pelo circuito, assim sendo, os grânulos formados, são todos “novos”, oriundos de sementes pequenas, em sua maioria advindas do SSP pó. Ou seja, estes grânulos passaram pelo circuito apenas 01 vez, e foram formados e compactados numa só fase. Desta forma, aumentando-se o tempo de granulação para baixas taxas de reciclo, ocorre um ganho na dureza. Este

incremento deve-se ao maior tempo de compactação, rolamento a que as sementes são submetidas.

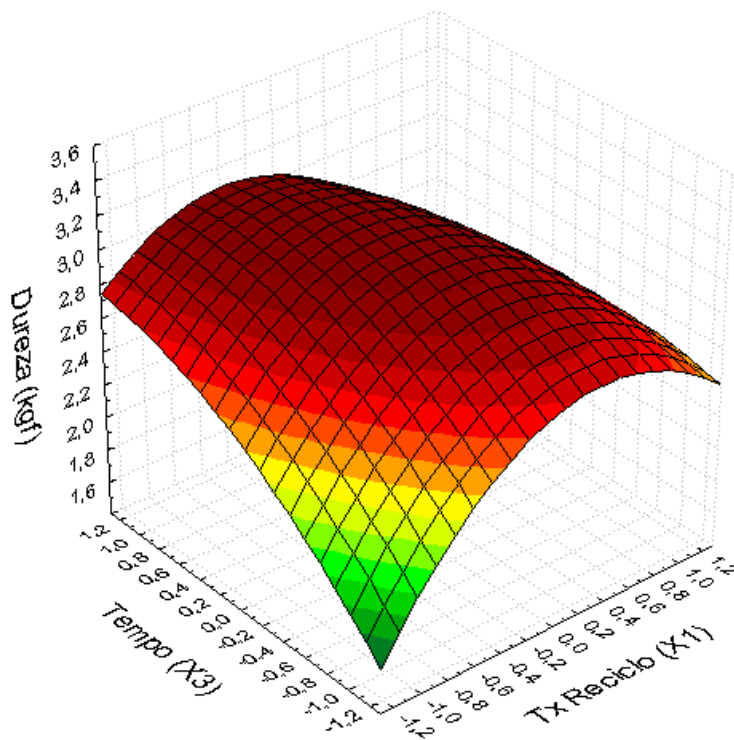


Figura 4.41 – Superfície de resposta da dureza dos grânulos em função do tempo de granulação e da taxa de reciclo utilizada nas granulações.

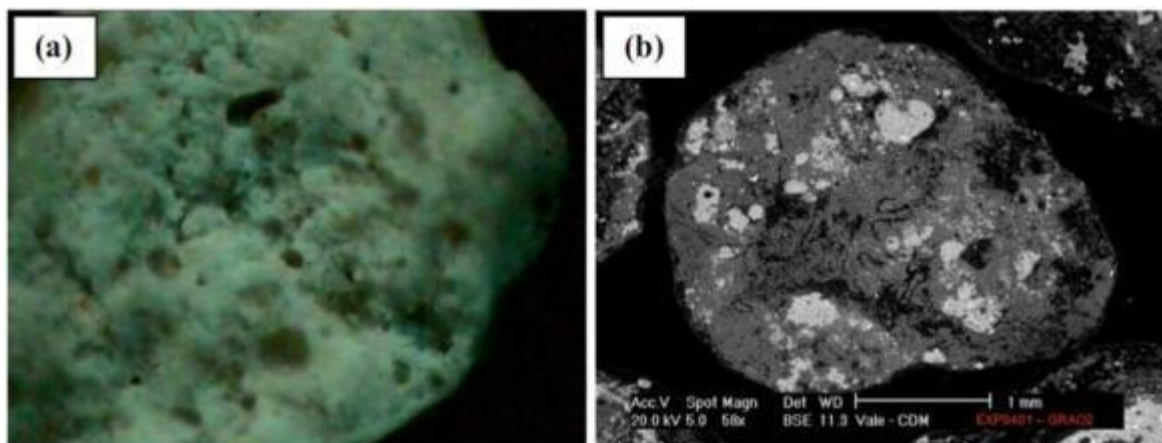


Figura 4.42 – Foto com lupa (a) e MEV (b) de grãos típicos do Exp 01, exemplificando granulação com baixa taxa de reciclo e tempo de granulação baixo: muitos poros, baixa compactação e irregularidades na superfície.

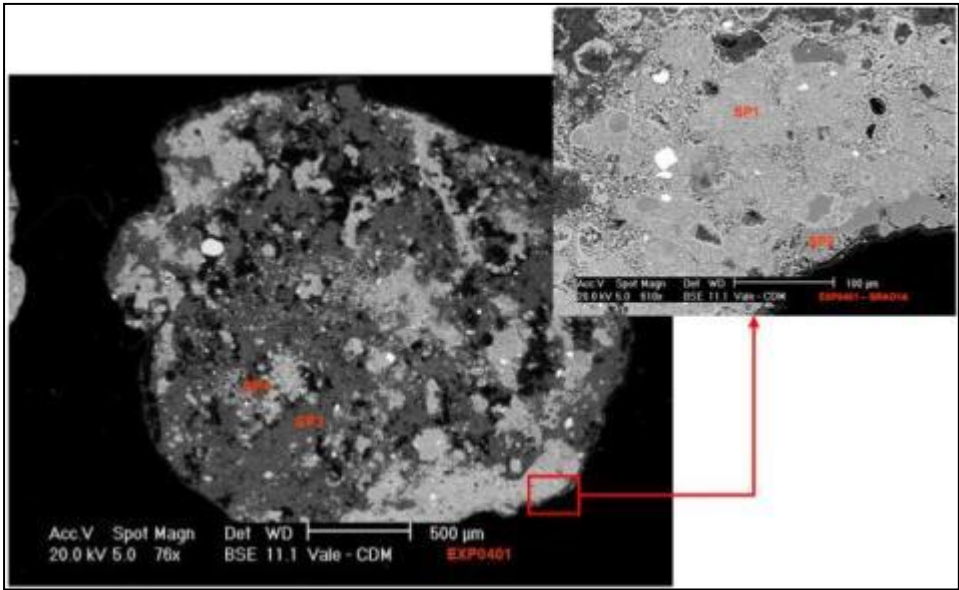


Figura 4.43 – Foto de MEV de grão típico do Exp 01, exemplificando granulação com baixa taxa de reciclo e tempo de granulação baixo: muitos sulcos e poros e irregularidades na superfície.

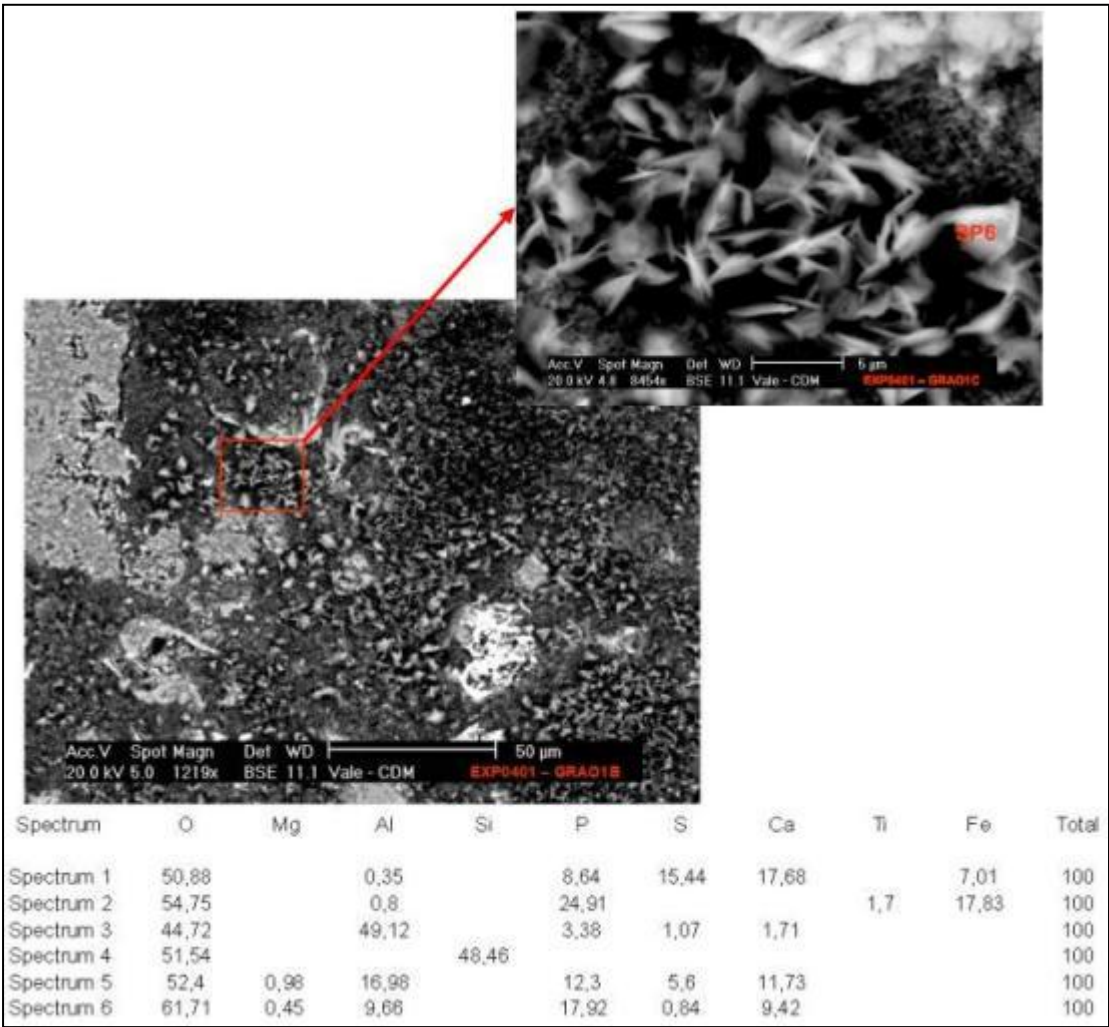


Figura 4.44 – Exp 01: taxa de reciclo de 0,3 e tempo de granulação de 4 min e 24 s: grãos com forma irregular e muitos poros.

Quanto mais a taxa de reciclo cresce, até uma proporção de aproximadamente 1:1, maior a dureza do grânulo. Depois de uma determinada taxa de reciclo, o comportamento da dureza com o tempo de granulação se inverte, e o aumento do tempo de granulação passa a reduzir a dureza. Este comportamento ocorre pois, para altas taxas de reciclo, existem muitos grânulos já pré-formados e o aumento do tempo de granulação faz com que os grânulos passem do tamanho da faixa analisada de dureza, de forma que, os grânulos da fração avaliada passam a ser novos grânulos, formados nesta etapa do circuito. Outra hipótese é que, com o aumento da taxa de reciclo, as possibilidades de encaixe entre os grânulos, ou seja, as colisões efetivas, nas quais os grânulos se encaixam como num quebra cabeça, preenchendo espaços vazios e tornando-os mais coesos, diminui, pois o “encaixe” fica mais difícil de ocorrer. Assim sendo, com o tempo dois fatores podem estar interferindo na dureza: tanto a formação de novos grânulos, quanto a maior dificuldade de *interloque* entre partículas, gerando encaixes não privilegiados, mais frágeis, reduzindo-se assim, a dureza do produto final formado nestas condições de altas taxas de reciclo e altos tempos de granulação (Figura 4.41).

Nos Experimentos 10 e 15, tem-se o mesmo tempo de granulação (6min e 42 s) e a mesma velocidade de rotação do tambor (38% vc), sendo que, a única variável entre eles foi a taxa de reciclo, de 2:1 para o Exp. 10 e de 1:1 no Exp 15. Fotos com lupa, de grânulos característicos do Exp 10 (Figura 4.45) indicaram grandes poros, muitas vezes ocorrendo sulcos internos, com predominância de aglomeração de grânulos de tamanhos variados, borda relativamente grossa, formada por aglomeração de partículas menores, porém, com muitos espaços vazios. A observação externa de grânulos do Exp 10 mostrou superfícies muito lisas, compactadas e arredondadas, dando um aspecto diferenciado aos grãos.

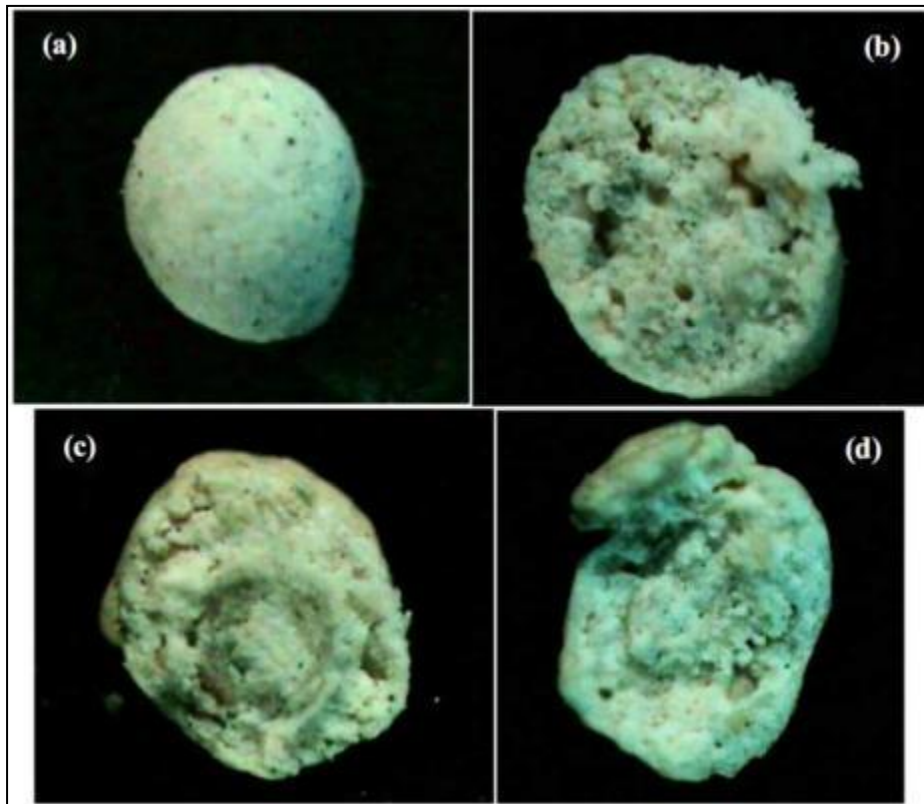


Figura 4.45 – Fotos de grânulos do Exp 10: superfície externa lisa (a) e interior formado por aglomeração e muitos poros e sulcos (b). No Exp 15, a formação interna é mais densa e a cimentação melhor (c e d).

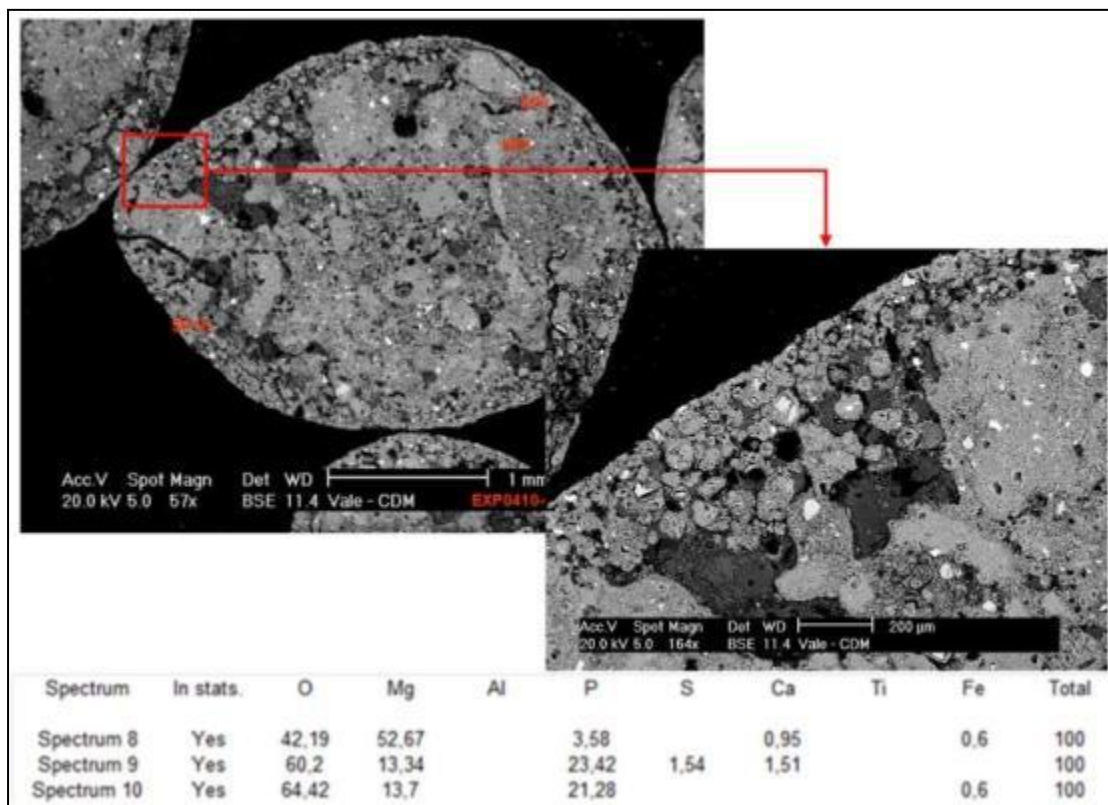


Figura 4.46 – MEV e microanálises por EDS de grânulo típico do Exp 10: taxa de reciclo 2:1, tempo de granulação de 6 min e 42 s e velocidade de rotação do tambor de 38% vc.

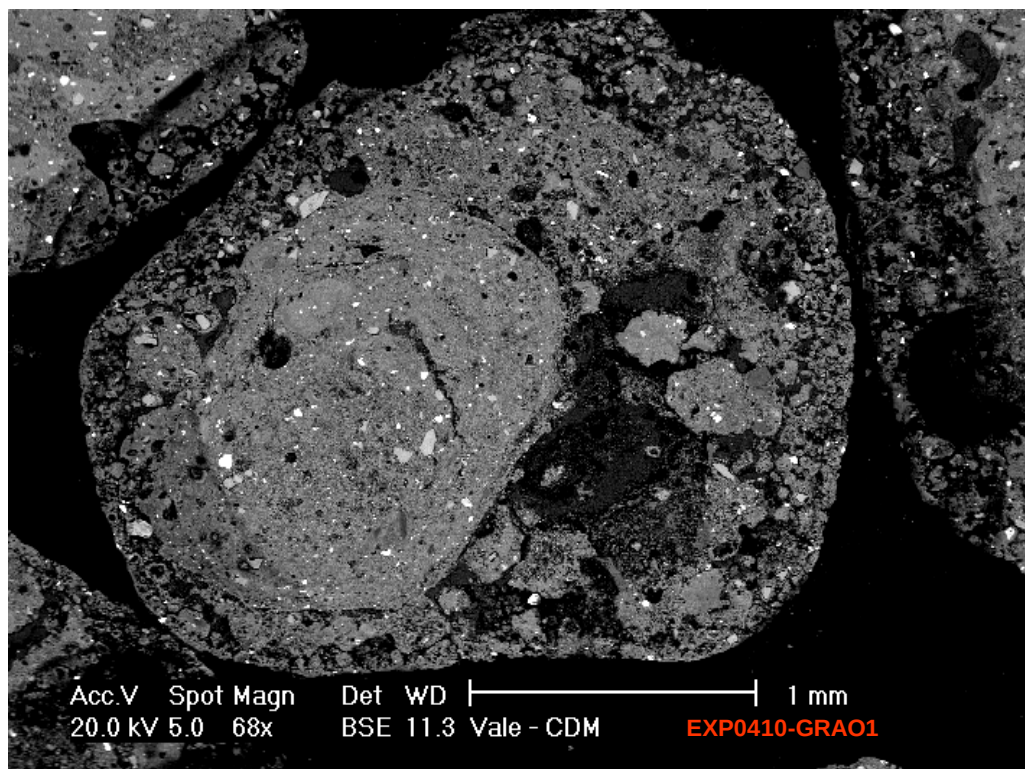


Figura 4.47 – MEV de grânulo típico do Exp 10, indicando grande quantidade de poros e sulcos, diferenças de cores significando heterogeneidade de composição química e aglomeração típica de grânulos de vários tamanhos distintos. Na borda, é possível observar grande quantidade de aglomerados com grandes espaços intersticiais.

Da mesma forma que encontrado no Planejamento 01, no Planejamento 03 também foi encontrada uma dependência quadrática da rotação do tambor com a dureza, dentro da faixa avaliada nos experimentos, conforme mostrado na Figura 4.48. Qualquer que seja a taxa de reciclo das granulações, as velocidades de rotação intermediárias levaram a durezas mais baixas, enquanto que as velocidades mais baixas e mais altas resultaram em grânulos com as melhores durezas. Para a taxa de reciclo empregada nas granulações também foi observada uma relação ideal de reciclo, que resultou nos melhores valores de resistência física dos grânulos (Figura 4.48).

A relação entre estas duas variáveis indica que para granulações sem reciclo ou com reciclo muito baixo, o aumento da velocidade crítica altera muito pouco a dureza (no gráfico a variação é de 2,6 kgf para 2,8 kgf, no intervalo estudado. Na prática esta diferença é insignificante, visto a heterogeneidade dos resultados de dureza e os grandes desvios padrões normalmente observados em uma mesma granulação.

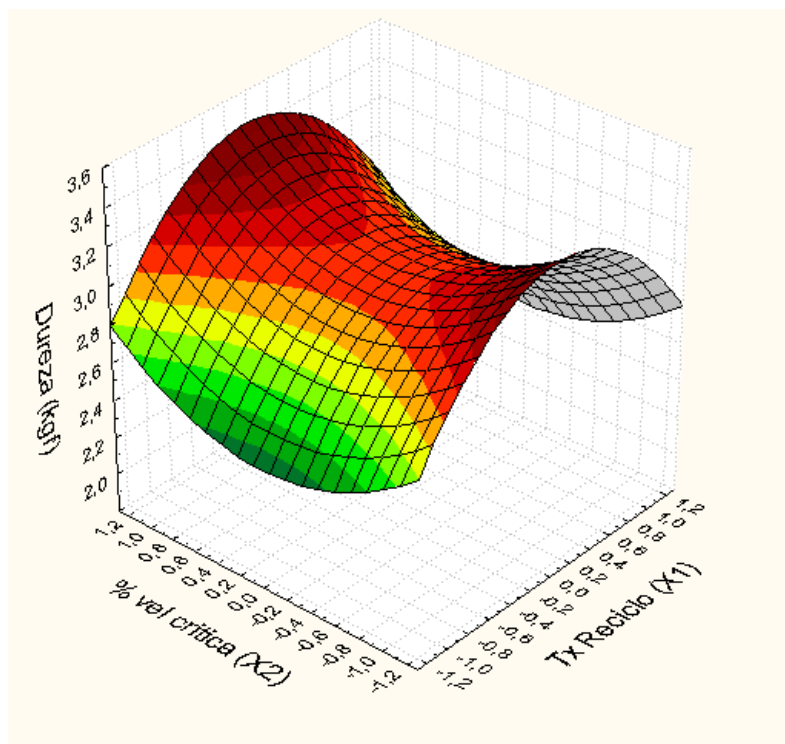


Figura 4.48 – Superfície de resposta da dureza dos grânulos em função da taxa de reciclo e rotação do tambor.

Com o aumento do tempo de granulação, a tendência foi o aumento da dureza dos grãos, como pode ser observado na Figura 4.26. Porém, existe um ponto ótimo, onde, a partir deste tempo, a dureza tendeu levemente a diminuir. Como as análises de dureza foram realizadas sempre, com um mesmo tamanho de grãos (- #7 + #8), provavelmente, o aumento do tempo de granulação melhora a consolidação e gera partículas mais coesas, algumas já vindas do reciclo e apenas recobertas, com menos poros, até um determinado ponto, onde estas partículas passam do tamanho avaliado, e novas partículas, recém-formadas, com menores tempo de consolidação e maturação são o produto da granulação (ou seja, com tamanho - #7 + #8) e, com isto, a dureza diminui. Da mesma forma que no Planejamento 01, a velocidade de rotação do tambor, teve relação quadrática com a resistência física das pelotas, sendo que, velocidades de rotação intermediárias, dentro do intervalo estudado, resultaram nas menores durezas. E, as menores e maiores velocidades de rotação levaram aos melhores valores de resistência. É importante ressaltar aqui, que, no Planejamento 01, a dureza tendeu sempre a um aumento com o aumento do tempo de granulação, porém, os tempos avaliados no Planejamento 03 tem um intervalo maior que no Planejamento 01. E, portanto, sendo possível avaliar, no Planejamento 03, que, após determinado tempo de granulação, a tendência é que a dureza reduza (Figura 4.49), observação que não poderia ser feita apenas com o Planejamento 02, devido à faixa de tempos de granulação estudada.

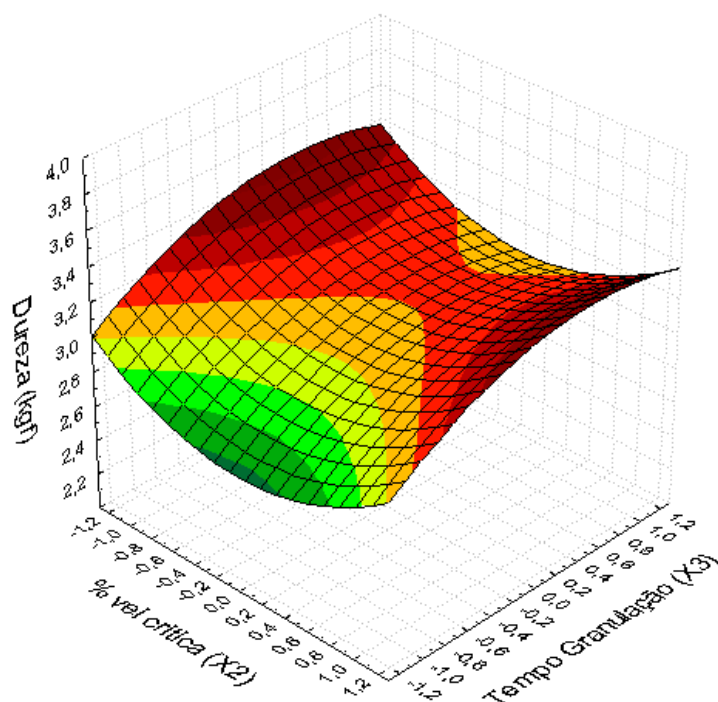


Figura 4.49 – Superfície de resposta da dureza dos grânulos em função do tempo de granulação e velocidade de rotação do tambor.

Nas Figura 4.50 e na Figura 4.52 são ilustrados exemplos de grãos do Experimento 12, produzidos com condições operacionais: 44% vc, 6 min e 42 s de granulação e taxa de reciclo 1:1. Os grãos possuem boa compactação e reação, poucos poros que resultaram em durezas e eficiência de granulação dentro dos valores desejados. Porém, as superfícies externas são irregulares, com aspecto típico de coalescência de grãos.

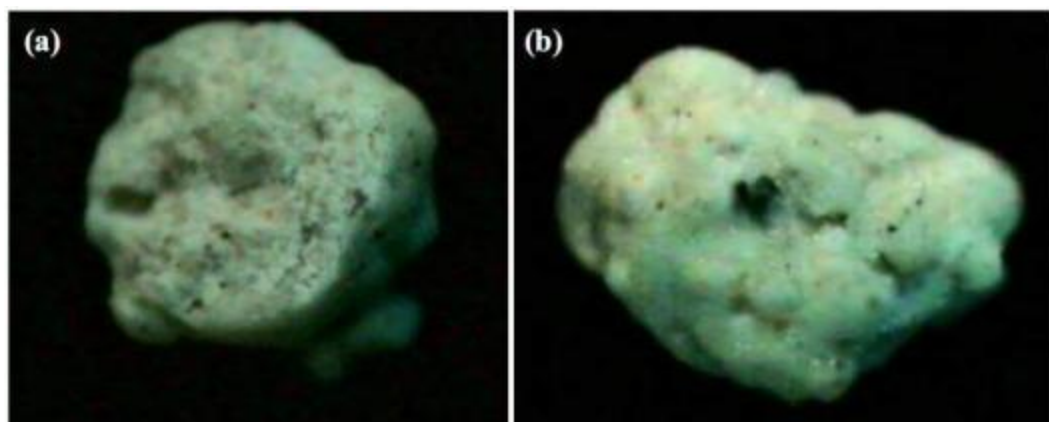


Figura 4.50 – Foto com lupa de grãos típicos do experimento 12: observa-se boa reação interna com poucos poros (a) e superfície externa irregular, indicando coalescência.

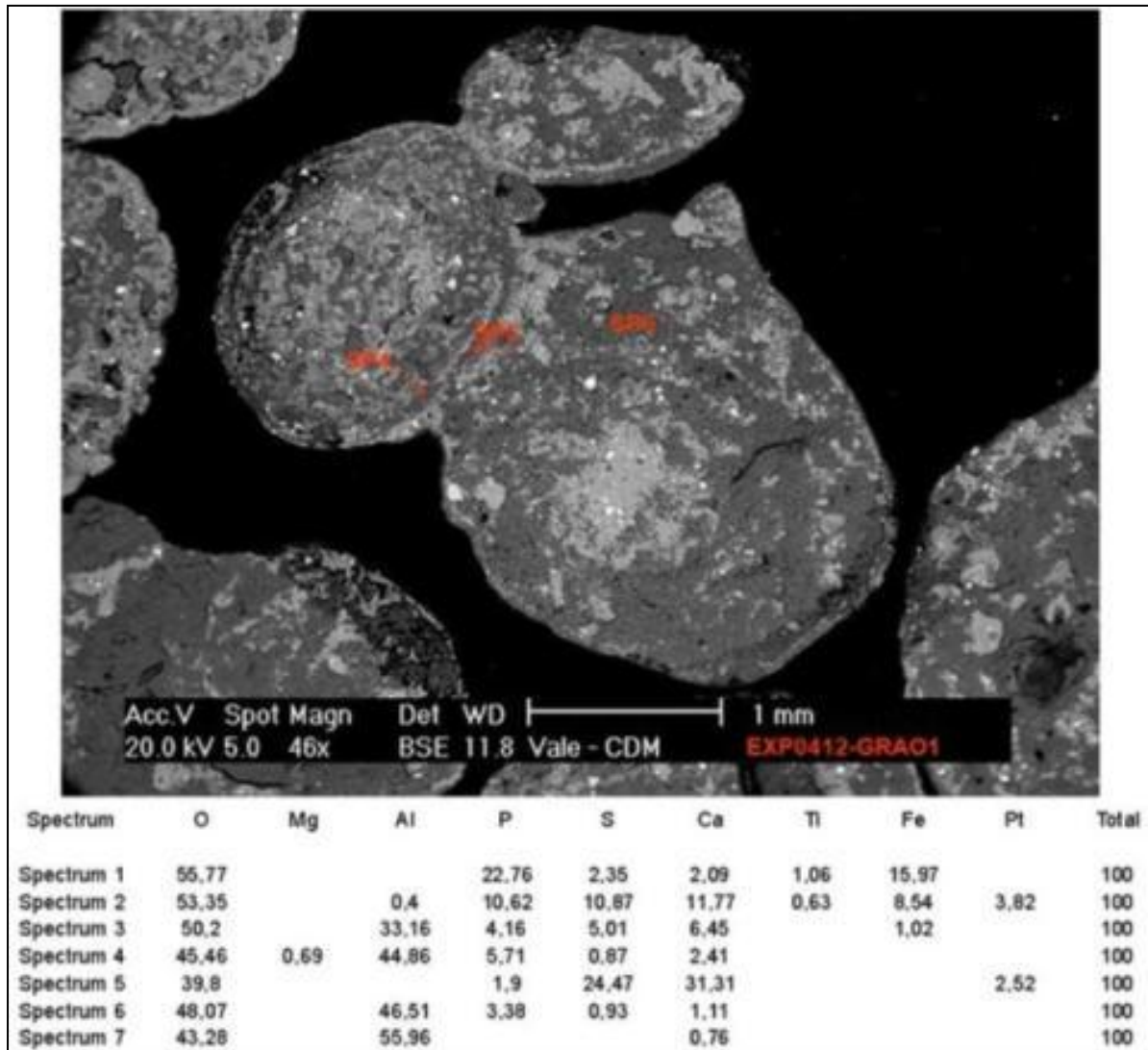


Figura 4.51 – MEV e microanálise por EDS de grão típico obtido na granulação do Exp 12. Observa-se alta compactação, com pouquíssimos poros, boa cimentação e variações de cores, indicando diferenças de composição no interior do grão. A cor cinza escuro, refere-se, predominantemente, à fosfatos de alumínio, com mesclas de composição também de fosfatos de magnésio. Enquanto que, as zonas de coloração mais claras são formadas predominantemente sulfato de cálcio.

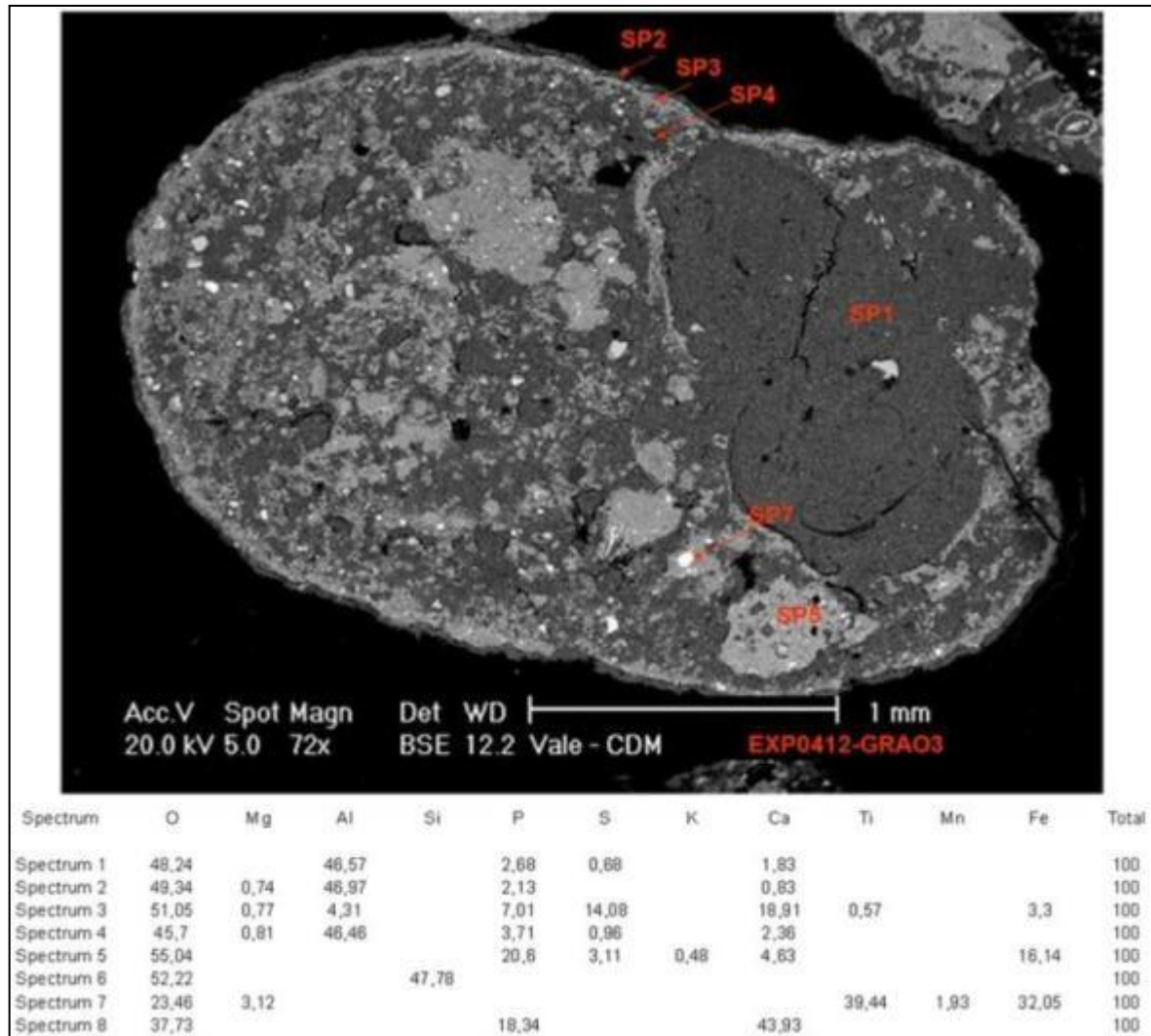


Figura 4.52 –MEV e microanálise por EDS de grão típico obtido na granulação do Exp 12. Observa-se alta compactação, boa cimentação e variações de cores, indicando diferenças de composição no interior do grão. A borda mais externa, cinza escuro, é composta predominantemente de fosfato de alumínio (SP2), a borda mais interna (SP3) de cor clara, é composta por fosfato de alumínio e magnésio, em menores proporções, e, predominantemente de sulfato de cálcio.

4.3.2 – Eficiência de Granulação

A variável linear tempo de granulação (X_3) e as variáveis quadráticas taxa de reciclo (X_1^2), rotação do tambor (X_2^2) e tempo de granulação (X_3^2) foram consideradas significativas na regressão múltipla de análise dos dados de eficiência de granulação do Planejamento 04 (Tabela 4.14). A análise de resíduo da regressão é mostrada na Figura 4.53, indicando boa correlação entre o modelo e os dados experimentais.

Tabela 4.14 – Resultado da regressão múltipla: variáveis significativas, coeficiente de correlação e erro estimado na resposta eficiência de granulação do Planejamento 03.

R²: 0,90			Erro padrão de estimativa: 4,9	
Variável	B	Erro padrão de B	t (10)	p-level
Interseção	32,43	2,84	11,42	0,00000
X3	3,63	1,53	2,38	0,03894
X1 ²	-17,58	2,10	-8,37	0,00001
X2 ²	-7,01	2,10	-3,34	0,00751
X3 ²	4,15	2,10	1,98	0,07644

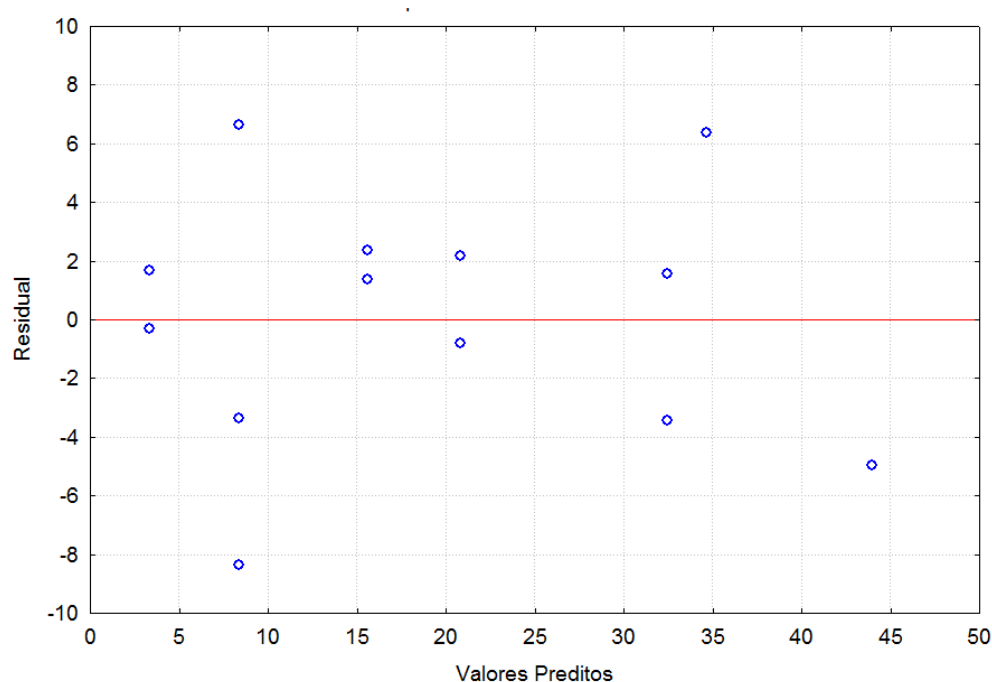


Figura 4.53 – Análise de resíduos mostrando o residual (valor predito – valor observado) e o valor predito para a resposta Eficiência de Granulação do Planejamento 03.

Os resultados do Planejamento 03 indicam que, os aumentos do tempo de residência do produto no granulador propiciam melhores eficiências de granulação, para qualquer taxa de reciclo, dentro da faixa avaliada. Taxas de reciclo intermediárias levaram sempre às melhores eficiências de granulação, independente do tempo utilizado para granular (Figura 4.54). Enquanto as taxas de reciclo muito baixas (de 0 – 0,5) geraram excesso de formação de grossos, taxas de reciclo altas (1,8 – 2,0) levaram a excesso de finos, o que, em ambos os casos, a consequência foi a redução da eficiência de granulação, devido ao excesso de grossos e de finos, respectivamente. Taxas de reciclo variando ente 0,8 – 1,2 propiciaram as melhores condições para eficiência de granulação. Como a fase líquida utilizada neste Planejamento foi baixa (280), o tempo de granulação propiciou o aumento da eficiência, favorecendo a

compactação, visto que, não havia fase líquida suficiente para continuação da granulação para tempos mais altos.

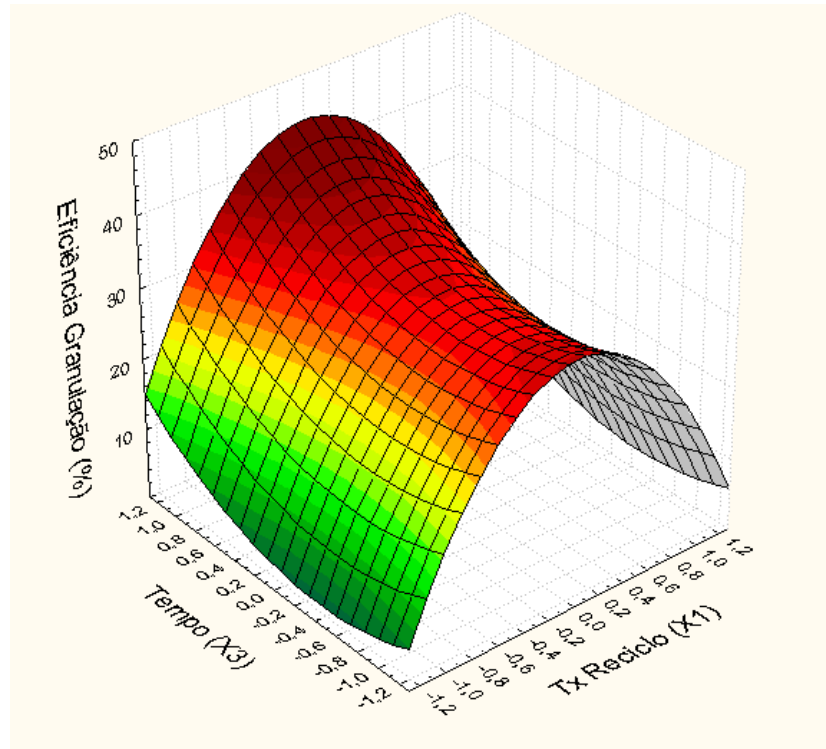


Figura 4.54 – Superfície de resposta da eficiência de granulação em função do tempo de granulação (X3) e taxa de reciclo (X1).

Quanto mais reciclo é adicionado, menor a proporção de SSP pó alimentado no tambor, e, conseqüentemente, menor a quantidade efetiva de líquidos adicionados (o cálculo da fase líquida é feito considerando apenas a alimentação das matérias-primas, não sendo considerado o reciclo). É notável a diferença de tamanho dos grânulos formados, e, conseqüentemente, da influência da taxa de reciclo na distribuição granulométrica das partículas formadas na granulação. Como exemplo são mostrados os produtos dos experimentos 07 e 08, nos quais a única variável é a taxa de reciclo de 0,3 e 1,8, respectivamente. As demais variáveis tempo total de granulação de 9,0 min e rotação do tambor igual à 43% da velocidade crítica (Figura 4.55 a e b).

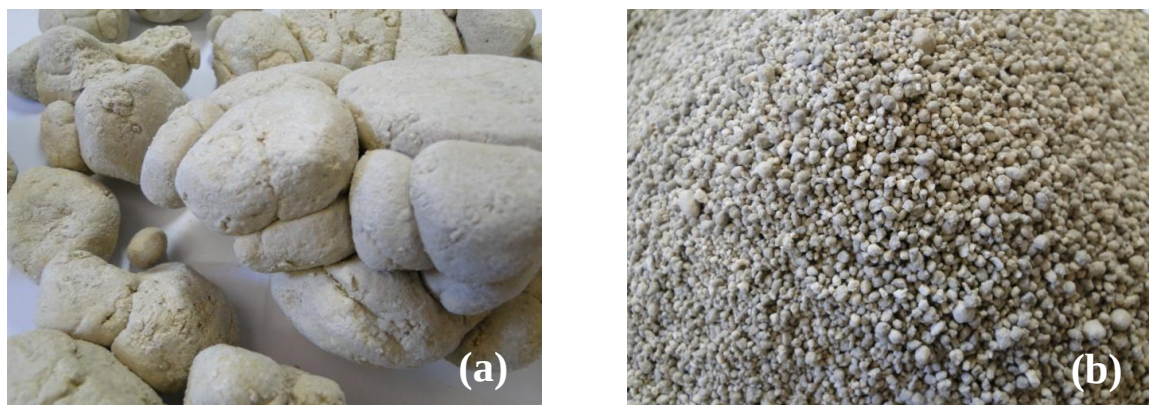


Figura 4.55 – Exemplo da influência da taxa de reciclo na eficiência da granulação: (a) Reciclo de 0,3 no Exp.07 e (b) 1,8 no Exp 08.

A velocidade de rotação do tambor favorece a aglomeração, e, portanto, maiores velocidades levarão a maiores eficiências, mesmo com fase líquida e tempo de granulação idênticos. Nos Experimentos 01 e 03 o tempo de granulação foi de 4,4 min e a taxa de reciclo de 0,3, sendo que, a única variável foi a velocidade de rotação de 33% no Exp01 e de 43% no Exp03 (Figura 4.56 a e b). Com taxa de reciclo de 0,3 e tempo de granulação de 9,0 min, os Experimentos 05 e 07 nos experimentos só variaram a velocidade de rotação do tambor que foi de 33%v.c no Exp06 e de 43% no Exp 08 (Figura 4.56 c e d).

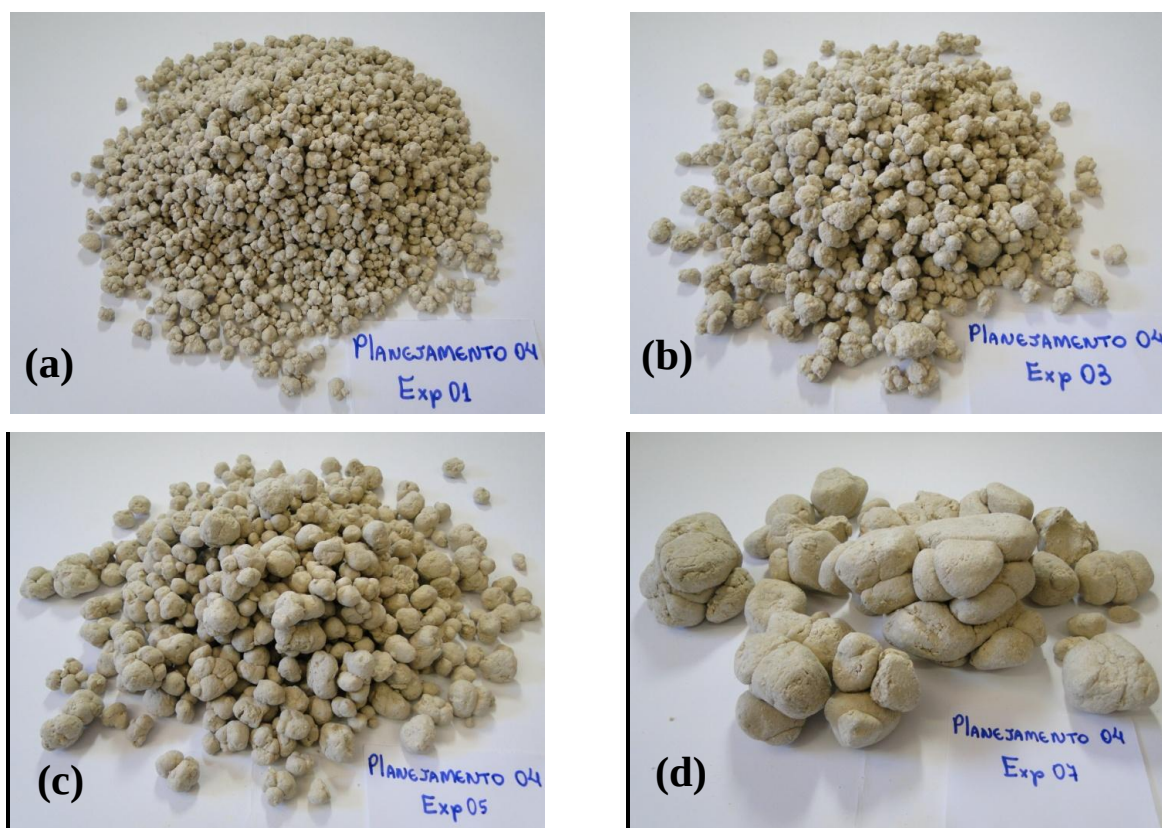


Figura 4.56 – Exemplo da influência da velocidade de rotação na eficiência da granulação para baixas taxas de reciclo.

Para taxas de reciclo mais altas, a discrepância entre a distribuição granulométrica com a velocidade de rotação fica menos evidente, visto que haverá grande quantidade de reciclo (seco) e menor quantidade de fase líquida efetivamente adicionada (Figura 4.57 a e b).

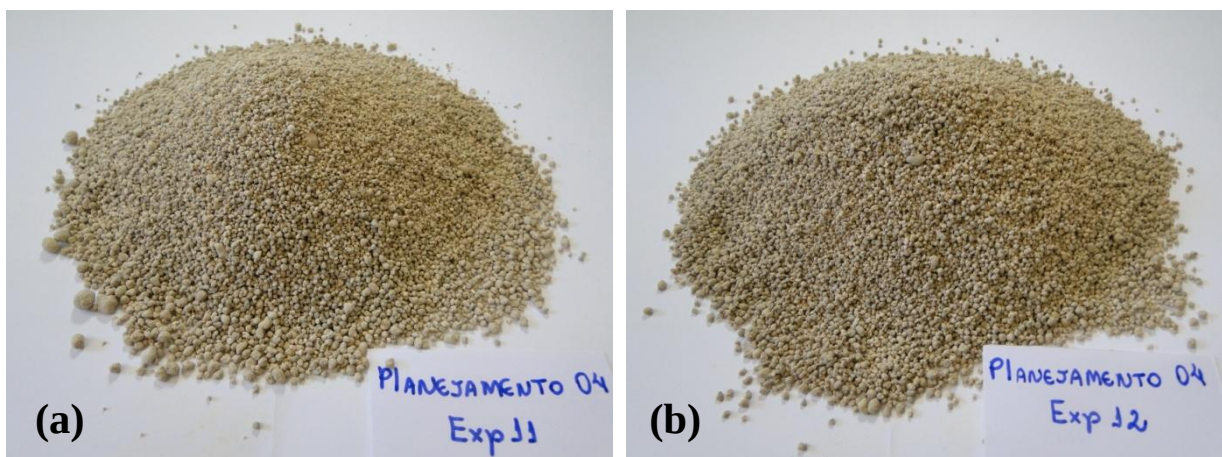


Figura 4.57 – Exemplo da influência da velocidade de rotação na eficiência da granulação para altas taxas de reciclo.

Da mesma forma que mostrado no Planejamento 01, velocidades intermediárias de rotação do tambor granulador levaram aos melhores resultados de eficiência de granulação também no Planejamento 03, sendo que, velocidades maiores levaram a formação de excesso de grossos, e velocidades mais baixas, dificultaram a granulação, gerando muito finos (Figura 4.58).

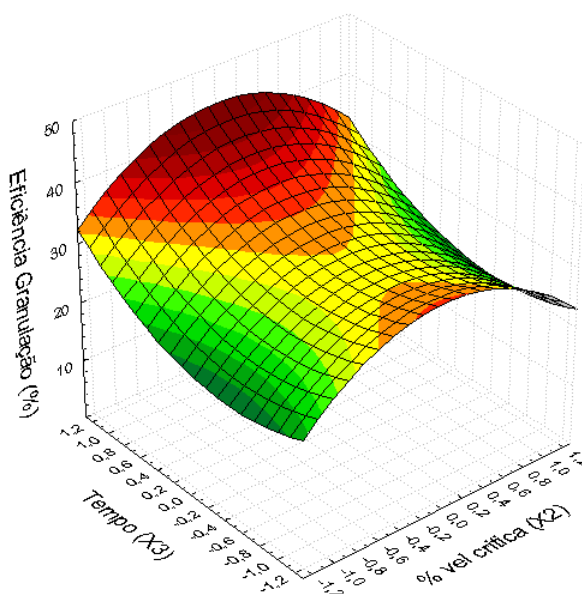


Figura 4.58 – Superfície de resposta da eficiência de granulação em função da rotação do tambor granulador (X2) e porcentagem da velocidade crítica (%).

4.3.3 – Fator de Granulação

O fator de granulação é uma forma de “medir” a facilidade de granular de um sistema, processo ou produto, de acordo com o *design* do equipamento utilizado e da formulação escolhida. Conforme mencionado na Equação 2.19, o fator de granulação é uma relação entre o D50 do produto granulado (que deixa o granulador) e o D50 da alimentação do tambor (levando-se em consideração o D50 de todos os insumos sólidos alimentados, inclusive do reciclo).

Diferentemente da eficiência de granulação (que indica a porcentagem em massa de produto granulado dentro da faixa de granulometria desejada que deixa o granulador), um fator de granulação alto não necessariamente é desejável no processo, pois o seu valor ideal estará atrelado à distribuição granulométrica desejada do produto final, e não à facilidade de granulação do sistema em questão. Por exemplo: apesar de Benes e Dortmund (1991) considerar que a faixa de trabalho ideal do fator de granulação deve estar entre $1,3 < \kappa_{50} < 1,6$, Sherrington, em seus experimentos granulando areia fina com sais de fertilizantes saturados em temperatura ambiente, observou valores do fator de granulação variando de 2,5 – 10 (Benes e Dortmund, 1991). Benes e Hemm (1985) fizeram um trabalho de simulação computacional de granulação de DAP, e consideraram, para este estudo de caso, o D50 do produto igual a 2,7 mm, e o fator de granulação do sistema igual a 1,46.

Conforme já mencionado anteriormente, no Planejamento 03 foram avaliadas as influências das variáveis: taxa de reciclo, tempo de granulação e rotação do tambor granulador. Para cada condição de alimentação foi calculado o D50 (considerando as diferentes quantidades de reciclo), além do D50 do produto final granulado obtido em cada experimento. Na Tabela 4.15 são mostrados as condições de processo de cada variável, o D50 alimentação e D50 produto, a eficiência de granulação alcançada e o seu respectivo fator de granulação. A granulometria do SSP pó utilizado e os gráficos do D50 do produto granulado obtido em cada experimento são apresentados no APÊNDICE D.

Tabela 4.15 – Condições das variáveis, eficiência de granulação, D50 e Fator de Granulação dos experimentos do Planejamento 03.

Exp.	Taxa Reciclo	% veloc. crítica	tempo granulação (min)	D50 alimentação (mm)	D50 Granulado (mm)	Fator Granulação	Eficiência Granulação (%)
1	0,3	33	4,4	0,25	5,2	20,4	12
2	1,8	33	4,4	0,78	1,5	1,9	14
3	0,3	43	4,4	0,25	10,8	42,3	2
4	1,8	43	4,4	0,78	2,3	3,0	61
5	0,3	33	9,0	0,25	53,8	211,3	0
6	1,8	33	9,0	0,78	1,5	2,0	14
7	0,3	43	9,0	0,25	∞	∞	0
8	1,8	43	9,0	0,78	1,5	1,9	13
9	0,0	38	6,7	0,05	∞	∞	0
10	2,0	38	6,7	0,81	1,3	1,7	6
11	1,0	32	6,7	0,62	1,5	2,4	16
12	1,0	44	6,7	0,62	1,6	2,7	20
13	1,0	38	3,7	0,62	2,2	3,6	39
14	1,0	38	9,7	0,62	1,9	3,1	36
15	1,0	38	6,7	0,62	1,8	2,9	25
16	1,0	38	6,7	0,62	1,9	3,0	31

De forma geral observou-se que, a redução do D50 alimentação resultou em piores eficiências de granulação (Fator de Granulação alto), independente das variáveis velocidade de rotação do tambor e tempo de granulação. Em contrapartida, para maiores D50 de alimentação (maiores taxas de reciclo) ocorreu o aumento da proporção de partículas dentro da faixa granulométrica desejada, e redução do Fator de Granulação. Também foi observado para maiores D50 alimentação que as variáveis velocidade de rotação do tambor e tempo de granulação tiveram influência menor do que no caso dos D50 alimentação mais baixos (Figura 4.59).

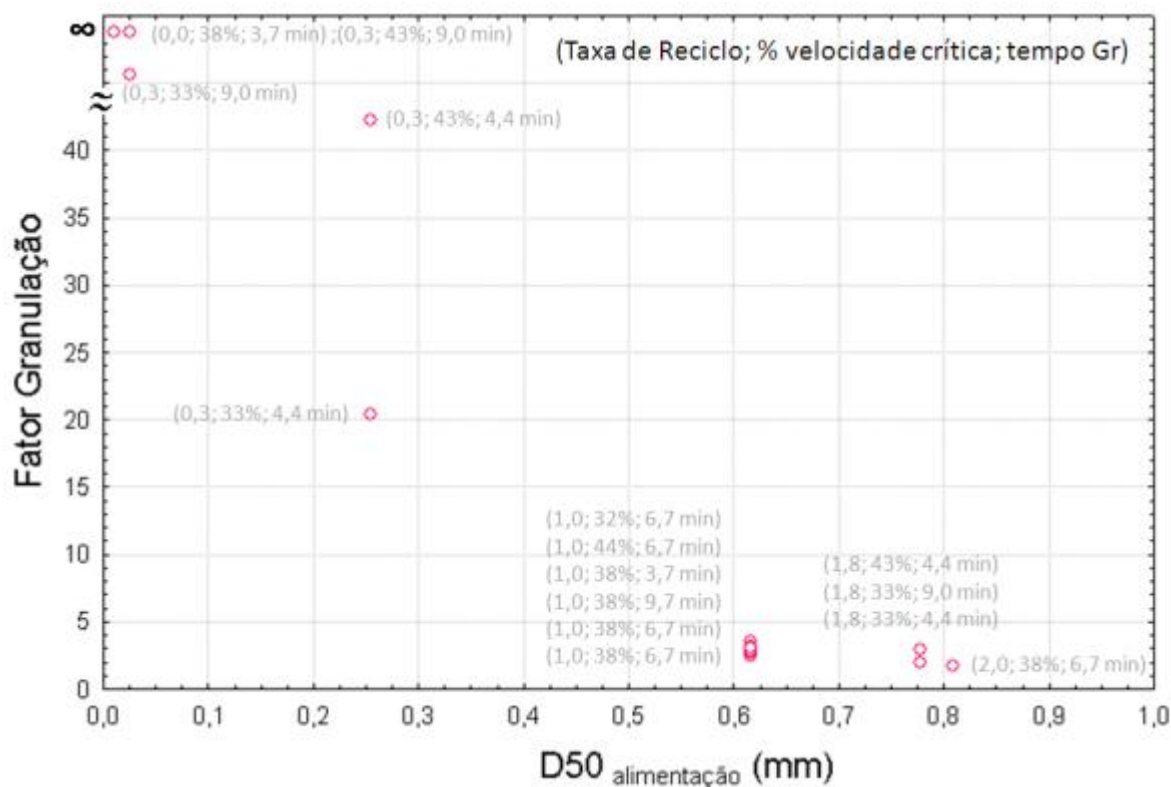


Figura 4.59 – D50 alimentação e respectivos Fator de Granulação dos experimentos do Planejamento 03.

Quanto menor a taxa de reciclo utilizada, mais o D50 alimentação se aproxima do D50 do SSP pó. Ou seja, menor o D50 alimentação. No cálculo da fase líquida utilizada na granulação, o reciclo não é considerado. Ou seja, na prática, mesmo que a fase líquida calculada para as granulações sejam as mesmas para os 16 experimentos do Planejamento 03, a quantidade de líquido (água e vapor) efetivamente adicionado nas granulações é menor para altas taxas de reciclo do que para altas taxas de reciclo.

Assim sendo, para a Fase Líquida utilizada nos experimentos (FL=280), menores D50 alimentação (baixo reciclo), aliados à condições que favoreciam a granulação (maior tempo de granulação e maior rotação do tambor), apresentaram fatores de granulação altíssimos. Isto pode ser explicado pela maior fase líquida efetivamente adicionada, somada à maior rotação (que favoreceu a aglomeração) e ao tempo de residência. Nestes casos o sistema se enquadrava em uma região mais estreita da curva de granulação (alta temperatura e alta fase líquida).

Da mesma forma, quando o reciclo era alto, menor quantidade de fase líquida era efetivamente adicionada ao tambor. A granulação, portanto, era menos susceptível às variáveis rotação do tambor e tempo, visto que tinham quantidade de líquido limitada para prosseguimento da granulação.

Estas considerações são válidas para a FL utilizada nos experimentos. Para FL menores, o aumento do reciclo pode reduzir a eficiência de granulação, devido ao excesso de finos. Portanto, o resultado poderá ter comportamento inverso, dependendo da FL adicionada na granulação.

Analisando a faixa de resultados de Fator de Granulação encontrados (ente 1,7 e 3,6, com exceção dos valores muito altos, ocasionados por eficiência de granulação tendendo à zero) e as fotos por lupa e MEV dos grânulos, observa-se que o mecanismo preponderante em todos os experimentos deste planejamento foi a aglomeração (em alguns casos observou-se o mecanismo de consolidação e camada na presença de finos, proposto por Wildeboer et al, 2005), o que está de acordo com as observações de Benes e Dortmund (1991).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

As 07 variáveis estudadas mostraram ter grande influência na distribuição granulométrica de partículas e características dos grânulos formados, como resistência física e mecanismo de crescimento.

Altas fases líquidas geraram grânulos com baixa resistência física. No caso de formulações altamente solúveis, o aumento da fase líquida solubilizará cada vez mais sais, que, quando se cristalizam, formam pontes rígidas unindo as partículas promovendo a elas, maior dureza. No caso do SSP granulado, a solubilidade é limitada e a secagem passa a ser uma operação muito relevante no que diz respeito a resistência física dos grânulos. Altas umidades residuais levarão à granulados com menores resistência física. No quesito eficiência de granulação, dentro das faixas de fase líquida estudadas, FL muito baixas, geraram excesso de formação de finos, enquanto que, FL muito altas, levaram a excesso de grossos ou até mesmo a formação de pastas. O que indica que, a FL facilita a granulação e é uma das principais variáveis para o controle do processo de granulação e características dos produtos granulados.

A carga do tambor granulador teve uma grande influência na formação das partículas, na dureza e eficiência de granulação. Observou-se que altos enchimentos propiciam maior e melhor conectividade entre partículas, gerando aglomerados mais densos e com maior cimentação. Enquanto que, baixos enchimentos levaram à formação de partículas mais porosas, com sulcos internos. Considerando os baixos enchimentos avaliados, o aumento do tempo de granulação e a velocidade de rotação reduzem o número e dimensão dos poros internos, pois geram maior compactação. Enchimentos mais altos resultaram em partículas muito semelhantes, independente da rotação do tambor e do tempo de granulação, porém, o aumento destas variáveis tendeu a reduzir ainda mais os poros e melhorar ainda mais a compactação dos grânulos.

O enchimento do tambor granulador também determinou a quantidade de água absorvida pelo sistema, ou seja, interferiu na fase líquida realmente absorvida pelo processo

de granulação. Enchimentos baixos reduziram significativamente a quantidade de umidade durante a granulação. Outro fator que interferiu na quantidade de Fase Líquida absorvida pelo sistema foi a rotação do tambor. Altas rotações promovem agitação constante da massa do tambor, deixando escapar vapor e arrastando água adicionada ao sistema, reduzindo, portanto, a FL do sistema. A influência da rotação do tambor na quantidade de fase líquida absorvida pela granulação, porém, foi muito menos significativa do que a interferência da quantidade de enchimento.

O tempo de granulação aumenta a consolidação dos grânulos, muitas das vezes, se existe sobra de fase líquida, ou se ocorre a consolidação em presença de finos, o crescimento da partícula pode continuar a acontecer, podendo levar à melhora da sua resistência física, ou a aglomerações subseqüentes e crescimentos em camadas que comprometam a eficiência de granulação, devido ao excesso de formação de grossos.

Como a fase líquida é calculada em função apenas da alimentação, baixas taxas de reciclo levaram a uma grande formação de grossos, enquanto que, altas taxas de reciclo, também geraram baixa eficiência, mas devido à grande quantidade de finos. Taxas intermediárias levaram às melhores eficiências de granulação. Quanto à resistência física, a tendência é que o aumento do reciclo aumente a dureza dos grânulos, visto que, os grãos de reciclo já foram pré-formados e secos e, quando passam novamente pelo circuito, já estão mais consolidados. Dependendo do seu tamanho irá crescer por camada, ou aglomeração e, durante a secagem, terá maiores condições de resultar em partículas com baixa umidade, visto que a etapa da difusão não será tão dominante na secagem. Porém, taxas de reciclo muito altas levaram à redução na dureza, provavelmente devido às aglomerações de grânulos terem resultados em tamanhos maiores que os avaliados na malha de dureza. Outra suposição é que, com taxas de reciclo maiores, menores serão as possibilidades de interconexões de preenchimento de partículas menores ocupando os espaços internos e reduzindo os poros. Existe, portanto, uma taxa de reciclo ótima que confere melhores eficiências e durezas.

A velocidade de rotação do tambor granulador não apresentou comportamento linear e diretamente proporcional ao aumento da resistência física dos grânulos, diferentemente do esperado. Observou-se nos experimentos que baixas e altas rotações do tambor (dentro do intervalo estudado) levaram aos melhores resultados de dureza dos grãos, enquanto que as rotações intermediárias resultaram em durezas mais baixas. Sugere-se que, em baixas rotações, o contato entre as partículas é pequeno e o movimento predominante dentro do tambor seja o deslizamento ou rolamento. Assim sendo, o crescimento dos grãos seria mais restrito e as partículas advindas do reciclo, já pré-formadas, cresceriam em camadas, levando

a grânulos do tamanho desejado com dureza elevada. Com o aumento da rotação, o movimento entre as partículas melhoraria, passando do rolamento e um leve cascadeamento, com cada vez mais condições de formar novas sementes que crescem, formando novas partículas. Estas novas partículas formadas não teriam tempo nem forças mecânicas suficientes para serem consolidadas e também para mecanismos como o atrito e quebra agissem de forma a homogeneizar a granulação e melhorar a dureza destes grânulos, então, cada vez mais, a resistência física reduz. Acima de determinados valores de rotação, o movimento entre as partículas no leito se enriquece, de forma a aumentar sua resistência física com o aumento da rotação, conforme esperado, chegando a valores altos para as máximas velocidades de rotação estudadas. Para altos enchimentos do tambor granulador, pode-se perceber que as diferenças entre altas, intermediárias e baixas rotações ainda existe, porém são suavizadas. Conforme já mencionado anteriormente, maiores cargas do tambor por si só, já enriquecem o movimento e favorecem o encaixe entre partículas. Portanto, estas variáveis se compensam.

O SSP pó tem comportamento tixotrópico, ou seja, o aumento da tensão aplicada, resulta em menores viscosidades da massa. A acidez do SSP pó interfere diretamente nesta característica, maximizando-a. Quanto maior a acidez (dentro da faixa estudada), maior a taxa de formação, com isto, a taxa de compactação do grânulo aumenta, resultando em menores espaços intra-partícula e durezas maiores.

5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Com as melhores condições experimentais encontradas neste trabalho, sugere-se:

- Avaliar a influência da temperatura na granulação em tambor;
- Encontrar correlação entre dureza e tempo de liberação dos nutrientes pelo solo em função da porosidade dos grânulos;
- Utilizar Balanço Populacional para prever os resultados das granulações em tambor;
- Simular a trajetória e interação entre as partículas dentro do tambor granulador de acordo com o seu enchimento e velocidade de rotação crítica;
- Testar aditivos que neutralizem a ação do alumínio típico dos solos do cerrado, para favorecer a absorção do fósforo pelas plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADETAYO, A. A., LITSLER, J. D., CAMERON, I. T., Steady state modelling and simulation of a fertilizer granulation circuit, **Comp. Chem. Eng.**, 19, v. 4, p. 383-393, 1995.

ADETAYO, A. A., LITSLER, J. D., DESAI, M., The effect of process parameters on drum granulation fertilizers with broad size distributions, **Chem. Eng. Sci.**, v. 48, n. 23, p. 3951-3961, 1993.

ABBOTT, A., **Boundary between coating and granulation**, Individual Inquiry, Department of Chemical Engineering, The University of Queensland, Australia, 2002.

ARANTES, M.B., OLIVEIRA, G.T.S., SARAMAGO, S.F.P., Evolução diferencial aplicada à solução de alguns problemas de engenharia de produção. **FAMAT em Revista**, v. 06, 2006.

BALLIU, N., CAMERON, I.T., Performance assessment and model validation for an industrial granulation circuit, **Powder Technology**, v. 179, p. 12-23, 2007.

BENES, J. A., DORTMUND, U., **Granulation**, Omnia Fertilizers Limited, 1991.

BENES, J. A., HEMM, A., Granulation by Computer Simulation – A case study for DAP-production by pipereactor. **Fertilizer Industry Round Table**. Atlanta, USA, 1985.

BROOK, A. L., **Proc. Fert. Soc.**, 47, 1957.

CAPES, C., DANCKWERTS, P., Granule formation by the agglomeration of damp powders. Part I: the mechanism of granule growth, **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 43, p. 116-124, 1965.

CHEONG, Y. S., ADAMS, M.J., HOUNSLOW, M.J. e SALMAN, A.D., Mechanical behaviour of dry binderless polystyrene granules, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, p. 1276-1278, 2005.

ELIASSEN, H., KRISTENSEN, H., SCHAEFER, T., Growth mechanisms in melt agglomeration with a low viscosity binder, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 186, p. 149-159, 1999.

ENNIS, B., LITSTER, J., Particle size enlargement. In: **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7. ed., New York: McGraw-Hill, 1997, p. 20-89.

ENNIS, B., TARDOS, G., PFEFFER, R., A microlevel-based characterization of granulation phenomena, **Powder Technology**, v. 65, p. 257-272, 1991.

FAO, **How to Feed the world in 2050**, Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf>. Acesso em: 27 out. 2011.

Fertilizer Manual. **United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC)**. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, 1998.

FORSTER R. G., INGRAM, A., SERVILLE, J. P. K., PARKER D. J., FAN, X. Axial and radial dispersion in rolling mode rotating drums, **Powder Technology**, v. 158, p. 76-91, 2005.

FU, J., CHEONG, Y., REYNOLDS, G., ADAMS, M., SALMAN, A., HOUNSLOW, M., An experimental study of the variability in the properties and quality of wet granules, **Powder Technology**, v. 140, p. 209-216, 2004.

FU, J., SALMAN, A., REYNOLDS, G., ADAMS, M., HOUNSLOW, M., An experimental study of the impact breakage of wet granules, **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 14, p. 4005-4018, 2005.

GOLOVIN, A.M., The solution of the coagulation equation for raindrops, taking condensation into account, **Soviet Physics**, v. 8, n. 2, p. 191-193, 1963.

HAPGOOD, K.P., IVESON, S.M., LITSTER, D., LIU, L.X., Granulation. In: **Handbook of Powder Technology**. Vol 11. Elsevier, 2006, cap. 20.

HAPGOOD, K.P., **Nucleation and binder dispersion in wet granulation**, Ph.D. Thesis, University of Queensland, 2000.

HARTEL, W. H., RANDOLPH, A. D., Mechanisms and modeling of calcium oxalate crystal aggregation in a urinelike liquor. Part II: Kinetic modeling, **AIChE J.**, v. 32, p. 1186-1195, 1986.

HICKS, G. C., McCAMY, I. W., PARKER, B. R., NORTON M. M., Basis for selection of granulators at TVA, In: 28th Annual Meeting of the Fertilizer Industry Round Table in Atlanta, 1978.

HOLM, P., JUNGENSEN, O., SCHAEFER, T., KRISTENSEN, H., Granulation in high speed mixers. Part 1. Effects of process variables during kneading, **Pharmaceutical Industry**, v. 46, p. 97-101, 1983.

HOORNAERT, F., WAUTERS, P. A. L., MEESTERS, G. M. H., PRATSINIS, S. E., SCARLETT, B., Agglomeration behaviour of powders in a lodge mixer granulator, **Powder Technology**, v. 96, p. 116-128, 1998.

HOORNAERT, F., WAUTERS, P., MEESTERS, G., PRATSINIS, S., SCARLETT, B., Agglomeration behaviour of powders in a lodge mixer granulator, **Powder Technology**, p. 96, p. 116-128, 1998.

IFDC Fertilizer Analytical Manual, R-12. 1996.

IVESON, S. M., WAUTERS, P. A. L., FORREST, S., LITSTER, J. D., MEESTERS G. M. H., SCARLETT, B., Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation, **Powder Technology**, v. 117, p. 83-97, 2001.

IVESON, S. M. e LITSTER, J. D., Growth regime map for liquid-bound granules, **AIChE Journal**, v. 113, p. 1510-1518, 1998.

IVESON, S. M., LITSTER, J. D., HAPGOOD, B. J., ENNIS, B. J., Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation process: a review, **Powder Technology**, v. 117, p. 3-39, 2001.

IVESON, S., LITSTER, J., ENNIS, B., Fundamental studies of granule consolidation. Part 1. Effects of binder content and binder viscosity, **Powder Technology**, v. 88, p. 15-20, 1996.

IVESON, S., LITSTER, J., ENNIS, B., Fundamental studies of granule consolidation. Part 2. Quantifying the effects of particle and binder properties, **Powder Technology**, v. 99, p. 243-250, 1998.

IVESON, S., LITSTER, J., Liquid-bound granule impact deformation and coefficient of restitution, **Powder Technology**, v. 99, p. 234-242, 1998.

KALID, R.A. **Otimização de Processos**. Salvador: UFBA, 2004. 181 p. Apostila.

KENINGLEY, S., KNIGHT, P., MARSON, A., An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour, **Powder Technology**, v. 91, p. 95-103, 1997.

KENINGLEY, S., KNIGHT, P., MARSON, A., An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour, **Powder Technology**, v. 91, p. 95-103, 1997.

KIISKI, H., Granulation of AN-Based Fertilizers, In: PHOSPHATE FERTILIZER PRODUCTION TECHNOLOGY WORKSHOP, 2011, Berlin. Anais...Berlin: YARA, 2011.

KINGET, R., KEMEL, R., Preparation and properties of granulates containing solid dispersions, **Acta Pharmaceutica Technologica**, v. 31, p. 57-62, 1985.

KNIGHT, P., INSTONE, T., PEARSON, J., HOUNSLOW, M., An investigation into kinetics of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration, **Powder Technology**, v. 97, p. 246-257, 1998.

KNIGHT, P., Structuring agglomerated products for improved performance, **Powder Technology**, v. 119, p. 14-25, 2001.

KNIGHT, P. C., INSTONE, T., PEARSON, J. M. K., HOUNSLOW, M.J., An Investigation into the Kinetics of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration, **Power Technology**, v. 97, p. 246-257, 1998.

LANDGREBE, J. D., PRATSINIS, S. E. J., A Discrete-Sectional Model for Particulate Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free-Molecular Regime, **J. Coll. Interface Sci.**, v. 139, p. 63-85, 1990.

MAGNATI, O., BURIANI, L., INNAMORATI, I., MARESCA, A., MONALDI, R., VITARELLO, A., International superphosphate Manufacturers Assoc. Conf., Stresa, 1967.

MAZZONE, D., TARDOS, G. PFEFFER, R., The behavior of liquid bridges between two relatively moving particles, **Powder Technology**, v. 51, p. 71-83, 1987.

NEWITT, D.M., CONWAY-JONES, J.M, A contribution to the theory and practice of granulation, **Trans. Inst. Chem. Eng.**, v. 36, p. 422-442, 1958.

NIELSON, F. T., **Manual of Fertilizer Processing-** Fertilizer science and thecnology series 'v 5, Dekker, New York, 1987, 525p.

NOCEDAL, J., WRIGHT, S.J. **Numerical Optimization**. New York: Springer-Verlag, 1999.

OUCHIYAMA, N., TANAKA, T., The probability of coalescence in granulation kinetics, **I&EC process Des. Dev.**, v. 14, p. 286-289, 1975.

PEARSON, J., HOUNSLOW, M., INSTONE, T., Tracer studies of high-shear granulation: I. Experimental results, **AIChE Journal**, v. 47, p. 1978-1983, 2001.

PEPIN, X., SIMONS, S., BLANCHON, S., ROSSETTI, D., COUARRAZE, G., Hardness of moist agglomerates in relation to interparticle friction granule liquid content and nature, **Powder Technology**, v. 117, p. 123-138, 2001.

POLO, J. R., Granulation Theory and Process, In: IFDC/IFA PHOSPHATE FERTILIZER PRODUCTION TECHNOLOGY WORKSHOP, 2003, Brussels. Anais...Brussels: YARA, 2003.

RAMAKER, J., ALBADA JELGERSMA, M., VONK, P., KOSSEN, N., Scale-down of a high shear pelletisation process: flow profile and growth kinetics, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 166, p. 89-97, 1998.

RAMKRISHNA, D., **Reviews in chemical engineering - The status of population balances**, School of Chemical Engineering, University of Purdue, Indiana, p. 49-95, 1985.

REYNOLDS, G., Wet Granulation Regime Map, In: 5TH INTERNATIONAL GRANULATION WORKSHOP, The University of Sheffield, UK, 2011. Anais... England, 2011.

RICHARDSONS FERTILISERS, IFI, Belfast [mensagem pessoal].

RUMPF, H., In: **The Strength of Granules and Agglomerates**, AIME, Agglomeration, Interscience, New York, 1962, p. 379-418.

SALEH, K., VIALATTE, L., GUIGON, P., Wet granulation in a batch high shear mixer, **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 14, p. 3763-3775, 2005.

SASTRY, K., PANIGRAPHY, S., FUERTENAU, D., Effect of wet grinding and dry grinding on the batch balling behaviour of particulate materials, **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 262, p. 325-330, 1977.

SCHAEFER, T., HOLM, P., KRISTENSEN, H., Melt pelletization in a high shear mixer. Part i. Effects of process variables and binder, **Acta Pharmaceutica Nordica**, v. 4, p. 133-140, 1992.

SCHAEFER, T., MATHIESEN, C., Melt pelletization in a high shear mixer. viii. Effects of binder viscosity. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 139, p. 125-138, 1996.

SHERRINGTON, P. J., Granulation of sand as an aid to understanding fertilizer granulation. The relationship between liquid-phase content and average granule size, **Chemical Engineering**, p. 201-215, 1968.

SILVA, E. C. N., “Otimização aplicada ao projeto de sistemas mecânicos”. Departamento de Engenharia Mecatrônica e Sistemas Mecânicos, Universidade de São Paulo, 2007.

SIMONS, S., PEPIN, X., Hardness of moist agglomerates in relation to interparticle friction, capillary and viscous forces, **Powder Technology**, v. 138, p. 57-62, 2004.

SINDEN, J., Técnicas de Granulação, In: WORKSHOP DE FERTILIZANTES, 2010, Uberlândia.

SOUZA, M. N., SILVA, M.A., MACHADO, Á.R., **Treatment of multi-response surface applied to machinability of stainless steel using multi-objective optimization differential evolution**, In: 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering (Cobem), Natal, 2011.

TAN, H., SALMAN, A., HOUNSLOW, M., Kinetics of fluidized bed melt granulation. Part III. Tracer studies, **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 14, p. 3835-3845, 2005.

TARDOS, G., IRFAN-KHAN, M., MORT, P., Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powder, **Powder Technology**, v. 94, p. 245-258, 1997.

TELES, M.L., GOMES, H.M., Comparação de algoritmos genéticos e programação quadrática sequencial para otimização de problemas em engenharia, **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, v.15, p.29-39, 2010.

THOMPSON, Proc. Int. Conf. Cloud Phys., Toronto, Canada, 1968, pp. 115-125.

VAN DEN DRIES, K., DE VEGT, O., GIRARD, V., VROMANS, H., Granule breakage phenomena in a high shear mixer: influence of process and formulation variables and consequences on granule homogeneity, **Powder Technology**, v. 133, p. 228-236, 2003.

VAN DEN DRIES, K., VEGT, O. M., GIRARD, V., VROMANS, H., Granule breakage phenomena in a high shear mixer; influence of process and formulation variables and consequences on granule homogeneity, **Powder Technology**, v. 133, p. 228-236, 2003.

VERKOEIJEN, D., MEESTERS, G.M.H., VERCOULEN, P.H.W., SCARLETT, B., Determining granule strength as a function of moisture content, **Powder Technology**, v. 124, p. 195-200, 2002.

VIALATTE, L., **Mécanismes de granulation, application à la granulation par agitation**, Ph.D. Thesis, Université de Technologie de Compiègne, 1998.

WALKER, G. M., HOLLAND, C. R., AHMAD, M. N., KELLS, A. G., Drum granulation of NPK fertilizers, **Powder Technology**, v. 107, n. 3, p. 282-268, 2000.

WALKER, G. M., MOURS, H. E. M. N., HOLLAND, C. R., AHMAD, M. N., Effect of process parameters on the crush strength of granular fertiliser, **Powder Technology**, v. 132, p. 81-84, 2003.

WALKER, K., **Design and Scale up of Batch Mixer Granulators for use in the Pharmaceutical Industry**, Individual Inquiry, The University of Queensland, Australia, 2001.

WILDEBOER, W.J., LITSTER, J.D., CAMERON, I.T., Modelling nucleation in wet granulation, **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 14, p. 3751-3761, 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Variáveis e Resultados

Tabela A.1 – Variáveis e Resultados do Planejamento 01, experimentos 01 a 09.

Informações		Experimentos								
		01	02	03	04	05	06	07	08	09
Dados Processo	Diâmetro Tambor (mm)	350	350	350	350	350	350	350	350	350
	Comprimento tambor (mm)	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	Rotação tambor (rpm)	24,3	30	24,3	30	24,3	30	24,3	30	24,3
	Inversor (Hz)	83,53	103,13	83,53	103,13	83,53	103,13	83,53	103,13	83,53
	% vel critica	34	42	34	42	34	42	34	42	34
	ttotal granulação (min)	4	4	4	4	8	8	8	8	4
Matéria-Prima	Massa total (g)	2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300	2300	3500
	% enchimento tambor	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	20,4
	Massa SSP (g)	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1750
	Acidez SSP	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
	H2O Livre SSP	10,3	10,4	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
	Massa Reciclo (g)	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1750
	Massa Óxido (g)	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	49,0
	Vapor acrescentado (g)	100	100	158	158	100	100	158	158	152
	Líquido (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	152
	Ácido (g)	92	92	92	92	92	92	92	92	140
	Fase Líquida	450	451	500	500	450	450	500	500	450
	Fase Líquida	450	450	500	500	450	450	500	500	450
Análises	pH GN	2,9	2,6	2,8	2,7	2,7	2,9	2,7	2,7	2,8
	Acidez GN	2,56	3,10	2,60	2,80	3,35	3,12	3,56	2,70	2,90
	H2O Livre GN	8,40	8,00	7,00	9,00	7,90	8,30	9,50	7,20	9,00
	H2O Livre (10 min)	0,40		0,40	0,50	1,40	1,60	1,70	1,60	1,80
	Dureza (10 min)	3,1	3,4	1,8	2,4	1,7	2,0	1,7	1,8	1,9
	H2O Livre (15 min)	0,3		0,3	0,4	1,0	1,1	1,4	1,2	1,3
	Dureza (15 min)	3,2	4,2	2,2	2,9	2,5	2,9	2,2	2,4	2,1
	Acidez Produto final	3,5	3,2	3,2	3,0	3,9	4,1	4,0	3,7	3,5
Eficiência Granulação %	# 5	2	6	50	73	10	39	63	71	41
	# 6	1	2	14	9	4	12	9	10	9
	# 7	5	7	13	7	9	14	10	7	9
	# 8	10	12	9	4	12	10	5	4	13
	# 9	30	29	10	4	27	15	8	4	17
	# 12	32	29	5	1	25	9	4	3	8
	Fundo	20	16	1	0	13	2	1	2	3
	Eficiência Granulação %	45	48	31	16	47	39	23	14	39

Tabela A.2 – Variáveis e Resultados do Planejamento 01, experimentos 10 a 18.

Informações		Experimentos								
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
Dados Processo	Diâmetro Tambor (mm)	350	350	350	350	350	350	350	350	350
	Comprimento tambor (mm)	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	Rotação tambor (rpm)	30	24,3	30	24,3	30	24,3	30	22,9	31,4
	Inversor (Hz)	103,13	83,53	103,13	83,53	103,13	83,53	103,13	78,72	107,94
	% vel critica	42	34	42	34	42	34	42	32	43,9
	ttotal granulação (min)	4	4	4	8	8	8	8	6	6
Matéria-Prima	Massa total (g)	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	2900
	% enchimento tambor	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	16,9
	Massa SSP (g)	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1450
	Acidez SSP	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
	H2O Livre SSP	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
	Massa Reciclo (g)	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1450
	Massa Óxido (g)	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	49,0	40,0
	Vapor acrescentado (g)	152	240	240	152	152	120	120	120	120
	Líquido (g)	152	152	152	152	152	272	272	228	168
	Ácido (g)	140	140	140	140	140	140	140	140	116
	Fase Líquida	450	500	500	450	450	500	500	475	475
	Fase Líquida	450	500	500	450	450	500	500	475	475
Análises	pH GN	2,5	2,9	2,8	2,7	2,8	2,9	2,7	2,3	2,9
	Acidez GN	3,21	3,26	3,30	3,40	2,20	2,48	2,39	2,75	2,89
	H2O Livre GN	9,4	10,7	11,4	10,2	10,7	11,2		10,8	9,2
	H2O Livre (10 min)	1,6	1,7	1,8	2,6	1,7	3,20		1,1	3,2
	Dureza (10 min)	3,0	2,2	2,4	2,6	2,7	2,3		2,9	2,5
	H2O Livre (15 min)	1,0	1,6	1,5	2,0	1,1	2,7		1,0	2,9
	Dureza (15 min)	3,7	3,0	3,0	3,3	3,5	2,6		3,8	2,9
	Acidez Produto final	2,8	2,8	2,9	2,7	3,3	3,0		3,4	3,5
Eficiência Granulação %	# 5	75	83	91	11	26	95	100	57	35
	# 6	8	6	4	4	11	1	0	11	9
	# 7	7	5	2	7	16	1	0	12	13
	# 8	4	3	1	8	12	1	0	7	11
	# 9	3	1	1	22	17	1	0	7	18
	# 12	2	1	1	31	15	1	0	5	10
	Fundo	0	0	0	17	4	1	0	1	4
	Eficiência Granulação %	15	9	4	37	45	2	0	26	42

Tabela A.3 – Variáveis e Resultados do Planejamento 01, experimentos 19 a 26.

Informações		Experimentos							
		19	20	21	22	23	24	25	26
Dados Processo	Diâmetro Tambor (mm)	350	350	350	350	350	350	350	350
	Comprimento tambor (mm)	250	250	250	250	250	250	250	250
	Rotação tambor (rpm)	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2
	Inversor (Hz)	93,50	93,50	93,50	93,50	93,50	93,50	93,50	93,50
	% vel critica	38	38	38	38	38	38	38	38
	total granulação (min)	6	6	3	9	6	6	6	6
Matéria-Prima	Massa total (g)	2900	2900	2900	2900	2010	3790	2900	2900
	% enchimento tambor	16,9	16,9	16,9	16,9	12,2	22,1	16,9	16,9
	Massa SSP (g)	1450	1450	1450	1450	1005	1895	1450	1450
	Acidez SSP	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
	H2O Livre SSP	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
	Massa Reciclo (g)	1450	1450	1450	1450	1005	1895	1450	1450
	Massa Óxido (g)	40,0	40,0	40,0	40,0	28,0	53,0	40,0	40,0
	Vapor acrescentado (g)	120	120	100	120	120	120	120	120
	Líquido (g)	115	222	188	168	80	256	168	168
	Ácido (g)	116	116	116	116	80	152	116	116
	Fase Líquida	438	512	475	475	475	475	475	475
	Fase Líquida	438	512	475	475	475	475	475	475
Análises	pH GN	2,9	2,4	2,5	2,5	2,7	2,9	2,6	2,5
	Acidez GN	2,75	2,82	2,79	2,86	3,20	2,92	3,10	3,23
	H2O Livre GN	10,0	11,0	11,5	8,9	9,4	10,9	9,5	9,8
	H2O Livre (10 min)	3,0	1,8	1,8	2,0	3,3	2,3	2,7	3,2
	Dureza (10 min)	2,4	2,0	2,8	2,4	2,2	2,3	2,2	2,1
	H2O Livre (15 min)	2,7	1,2	1,8	1,4	3,0	2,2	2,2	2,9
	Dureza (15 min)	3,2	3,3	3,6	3,7	2,5	2,7	3,4	3,0
	Acidez Produto final	3,2	3,5	3,4	3,6	3,0	2,5	3,7	3,4
Eficiência Granulação %	# 5	5	64	41	58	13	81	19	32
	# 6	4	11	15	12	8	5	12	16
	# 7	2	9	17	11	13	4	16	21
	# 8	4	5	9	7	14	3	13	15
	# 9	19	5	9	7	21	3	20	8
	# 12	28	5	7	4	22	4	14	6
	Fundo	38	2	2	1	9	2	5	2
	Eficiência Granulação %	25	18	36	25	49	9	49	44

Tabela A.4 – Variáveis e Resultados do Planejamento 02, experimentos 01 a 08.

Informações		Experimentos							
		01	02	03	04	05	06	07	08
Dados Processo	Diâmetro Tambor (mm)	350	350	350	350	350	350	350	350
	Comprimento tambor (mm)	250	250	250	250	250	250	250	250
	Rotação tambor (rpm)	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62
	Inversor (Hz)	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51
	% vel critica	37	37	37	37	37	37	37	37
	Temperatura (°C)	66	66	66	66	66	66	66	66
	ttotal granulação (min)	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67
Matéria-Prima	Massa total (g)	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326
	% enchimento tambor	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
	Massa SSP (g)	2661	2661	1188	1188	2661	2661	1188	1188
	Acidez SSP	8,0	11,5	8,0	11,5	8,0	11,5	8,0	11,5
	H2O Livre SSP	10	10	10	10	10	10	10	10
	Taxa Rec (R/massatotal)	0,25	0,25	1,8	1,8	0,25	0,25	1,80	1,80
	Massa Reciclo (g)	665	665	2138	2138	665	665	2138	2138
	Óxido (kg/t)	5,0	5,0	5,0	5,0	27,0	27,0	27,0	27,0
	Massa Óxido (g)	13	13	6	6	72	72	32	32
	vapor inicial (g)								
	vapor final (g)								
	Vapor acrescentado (g)	231	200	104	90	231	200	104	90
	Líquido (g)	185	160	83	72	185	160	83	72
	Ácido (g)	278	240	125	108	278	240	125	108
	Fase Líquida	441	440	442	442	441	440	442	442
	Fase Líquida	440	440	440	440	440	440	440	440
Análises	pH GN	2,5	2,4	2,6	2,5	2,8	2,7	2,8	2,7
	Acidez GN	6,72	3,68	6,25	4,35	3,33	5,29	6,25	4,29
	H2O Livre GN	11,30	13,30	7,30	6,40	14,30	11,40	7,20	5,80
	H2O Livre (10 min)	-	-	-	2,97	2,42	-	-	2,69
	Dureza (10 min)				1,9	1,6			2,1
	H2O Livre (15 min)	-	-	-	2,3	0,0	-	-	1,2
	Dureza (15 min)				1,9	2,8			2,6
	Acidez Produto final	-	-	-	6,7	5,0	-	-	6,8
Eficiência Granulação %	# 5	100	100	100	67	70	100	100	30
	# 6	0	0	0	12	6	0	0	18
	# 7	0	0	0	11	8	0	0	22
	# 8	0	0	0	4	5	0	0	10
	# 9	0	0	0	5	5	0	0	13
	# 12	0	0	0	0	4	0	0	6
	Fundo	0	0	0	0	2	0	0	1
	Eficiência Granulação %	0	0	0	20	18	0	0	45

Tabela A.5 – Variáveis e Resultados do Planejamento 02, experimentos 09 a 16.

Informações		Experimentos							
		09	10	11	12	13	14	15	16
Dados Processo	Diâmetro Tambor (mm)	350	350	350	350	350	350	350	350
	Comprimento tambor (mm)	250	250	250	250	250	250	250	250
	Rotação tambor (rpm)	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62	26,62
	Inversor (Hz)	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51	91,51
	% vel critica	37	37	37	37	37	37	37	37
	Temperatura (°C)	66	66	66	66	66	66	66	66
	ttotal granulação (min)	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67
Matéria-Prima	Massa total (g)	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326
	% enchimento tambor	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4
	Massa SSP (g)	1642	1642	3237	1100	1642	1642	1642	1642
	Acidez SSP	7,5	12,0	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
	H2O Livre SSP	10	10	10	10	10	10	10	10
	Taxa Rec (R/massatotal)	1,03	1,03	0,03	2,02	1,03	1,03	1,03	1,03
	Massa Reciclo (g)	1684	1684	89	2226	1684	1684	1684	1684
	Óxido (kg/t)	16,0	16,0	16,0	16,0	1,8	30,2	16,0	16,0
	Massa Óxido (g)	26	26	52	18	3	50	26	26
	vapor inicial (g)								
	vapor final (g)								
	Vapor acrescentado (g)	145	121	263	90	133	133	133	133
	Líquido (g)	116	97	210	72	106	106	106	106
	Ácido (g)	174	146	315	108	159	159	159	159
	Fase Líquida	440	441	441	443	440	440	440	440
	Fase Líquida	440	440	440	440	440	440	440	440
Análises	pH GN	2,7	2,7	2,6	2,7	2,5	2,9	2,7	2,6
	Acidez GN	4,31	4,25	5,04	4,29	3,88	2,39	4,72	5,00
	H2O Livre GN	10,10	8,2	13,6	7,9	10	9,2	9,1	8,7
	H2O Livre (10 min)	5,66	2,05	-	1,46	1,67	2,27	1,51	2,23
	Dureza (10 min)	1,7	3,3		2,6	2,1	2,5	2,1	1,8
	H2O Livre (15 min)	4,3	0,8	-	1,1	0,7	0,8	0,3	0,0
	Dureza (15 min)	1,7	5,6		4,1	1,9	4,1	4,5	0,0
	Acidez Produto final	3,9	5,3	-	6,1	7,4	4,5	6,1	6,5
Eficiência Granulação %	# 5	88	65	100	37	90	16	51	21
	# 6	4	10	0	14	3	9	11	11
	# 7	4	12	0	16	3	21	15	17
	# 8	1	5	0	9	1	13	8	10
	# 9	1	4	0	15	2	22	10	20
	# 12	1	2	0	7	1	15	4	16
	Fundo	1	2	0	2	1	5	0	5
	Eficiência Granulação %	6	21	0	41	6	56	34	47

Tabela A.6 – Variáveis e Resultados do Planejamento 03, experimentos 01 a 08.

Informações		Experimentos							
		01	02	03	04	05	06	07	08
Dados Processo	Diâmetro Tambor (mm)	350	350	350	350	350	350	350	350
	Comprimento tambor (mm)	250	250	250	250	250	250	250	250
	Rotação tambor (rpm)	23,5	23,5	31	31	23,5	23,5	31	31
	Inversor (Hz)	80,78	80,78	106,57	106,57	80,78	80,78	106,57	106,57
	% vel critica	33	33	43	43	33	33	43	43
	Temperatura (°C)	66	66	66	66	66	66	66	66
	ttotal granulação (min)	4 m 24 s	4 m 24 s	5 m 24 s	6 m 24 s	9 m	9 m	9 m	9 m
Matéria-Prima	Massa total (g)	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326
	% enchimento tambor	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
	Massa SSP (g)	2661	1188	2661	1188	2661	1188	2661	1188
	Acidez SSP	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
	H2O Livre SSP	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
	Taxa Rec (R/massatotal)	0,3	1,8	0,3	1,8	0,3	1,8	0,3	1,8
	Massa Reciclo (g)	665	2138	665	2138	665	2138	665	2138
	Óxido (kg/t)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
	Massa Óxido (g)	53	24	53	24	53	24	53	24
	vapor inicial (g)								
	vapor final (g)								
	Vapor acrescentado (g)	130,00	58,50	130,00	58,50	130,00	58,50	130,00	58,50
	Líquido (g)	100	45	100	45	100	45	100	45
	Ácido (g)	33	15	33	15	33	15	33	15
	Fase Líquida	280	281	280	281	280	281	280	281
	Fase Líquida	280	280	280	280	280	280	280	280
Análises	pH GN	2,5	2,2	2,2	2,4	2,8	2,6	2,5	2,3
	Acidez GN	2,41	4,73	3,73	2,64	1,96	2,94	2,18	3,40
	H2O Livre GN		7,87	13,68	8,52	13,79	5,00	11,59	7,42
	Dureza (3 min)	0,9	1,4	0,7	1,0		1,7		1,6
	Dureza (6 min)	2,3	2,9	1,5	3,1		2,6		2,8
	Dureza (10 min)	2,4	3,2	2,0	3,1		2,9		2,7
	Acidez Produto final	2,9	3,2	4,9	3,1		2,1		1,4
Eficiência Granulação %	# 5	76	4	95	4	99	5	100	1
	# 6	10	1	2	4	0	1	0	1
	# 7	6	1	1	12	0	2	0	1
	# 8	4	3	1	23	0	4	0	3
	# 9	2	10	0	26	0	8	0	9
	# 12	1	38	1	26	0	40	0	43
	Fundo	0	43	1	4	0	39	0	42
	Eficiência Granulação %	12	14	2	61	0	14	0	13

Tabela A.7 – Variáveis e Resultados do Planejamento 03, experimentos 09 a 16.

Informações		Experimentos							
		09	10	11	12	13	14	15	16
Dados Processo	Diâmetro Tambor (mm)	350	350	350	350	350	350	350	350
	Comprimento tambor (mm)	250	250	250	250	250	250	250	250
	Rotação tambor (rpm)	27	27	22,6	31,75	27	27	27	27
	Inversor (Hz)	92,82	92,82	77,69	109,14	92,82	92,82	92,82	92,82
	% vel critica	38	38	31,6	44,4	38	38	38	38
	Temperatura (°C)	66	66	66	66	66	66	66	66
	tttotal granulação (min)	6 m 42 s	6 m 42 s	6 m 42 s	6 m 42 s	3 m 42 s	9 m 42 s	6 m 42 s	6 m 42 s
Matéria-Prima	Massa total (g)	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326	3326
	% enchimento tambor	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4
	Massa SSP (g)	3237	1100	1642	1642	1642	1642	1642	1642
	Acidez SSP	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
	H2O Livre SSP	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
	Taxa Rec (R/massatotal)	0,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Massa Reciclo (g)	89	2226	1684	1684	1684	1684	1684	1684
	Óxido (kg/t)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
	Massa Óxido (g)	65	22	33	33	33	33	33	33
	vapor inicial (g)								
	vapor final (g)								
	Vapor acrescentado (g)	162,50	54,60	80,60	80,60	80,60	80,60	80,60	80,60
	Líquido (g)	125	42	62	62	62	62	62	62
	Ácido (g)	42	14	21	21	21	21	21	21
	Fase Líquida	283	282	280	280	280	280	280	280
	Fase Líquida	280	280	280	280	280	280	280	280
Análises	pH GN	2,7	2,5	2,3	2,4	2,6	2,5	2,6	2,6
	Acidez GN	2,12	2,83	3,53	2,96	3,40	2,35	2,83	2,94
	H2O Livre GN	14,29	5,96	8,91	9,01	9,54	7,47	8,07	10,89
	Dureza (3 min)		1,6	2,0	1,6	1,0	1,4	2,0	2,0
	Dureza (6 min)		1,8	2,8	2,5	2,5	2,5	2,7	2,7
	Dureza (10 min)		2,4	2,9	3,5	2,7	2,9	3,1	3,0
	Acidez Produto final		1,5	1,5	1,5	2,5	2,1	1,2	1,9
Eficiência Granulação %	# 5	100	3	2	1	9	6	8	6
	# 6	0	0	1	1	8	3	3	3
	# 7	0	1	2	1	10	5	2	5
	# 8	0	2	5	5	13	10	8	9
	# 9	0	4	10	14	16	21	15	16
	# 12	0	36	39	47	29	35	34	36
	Fundo	0	55	42	32	15	21	29	24
	Eficiência Granulação %	0	6	16	20	39	36	25	31

APÊNDICE B

Fotos das alíquotas dos experimentos

B.1 – Planejamento 01

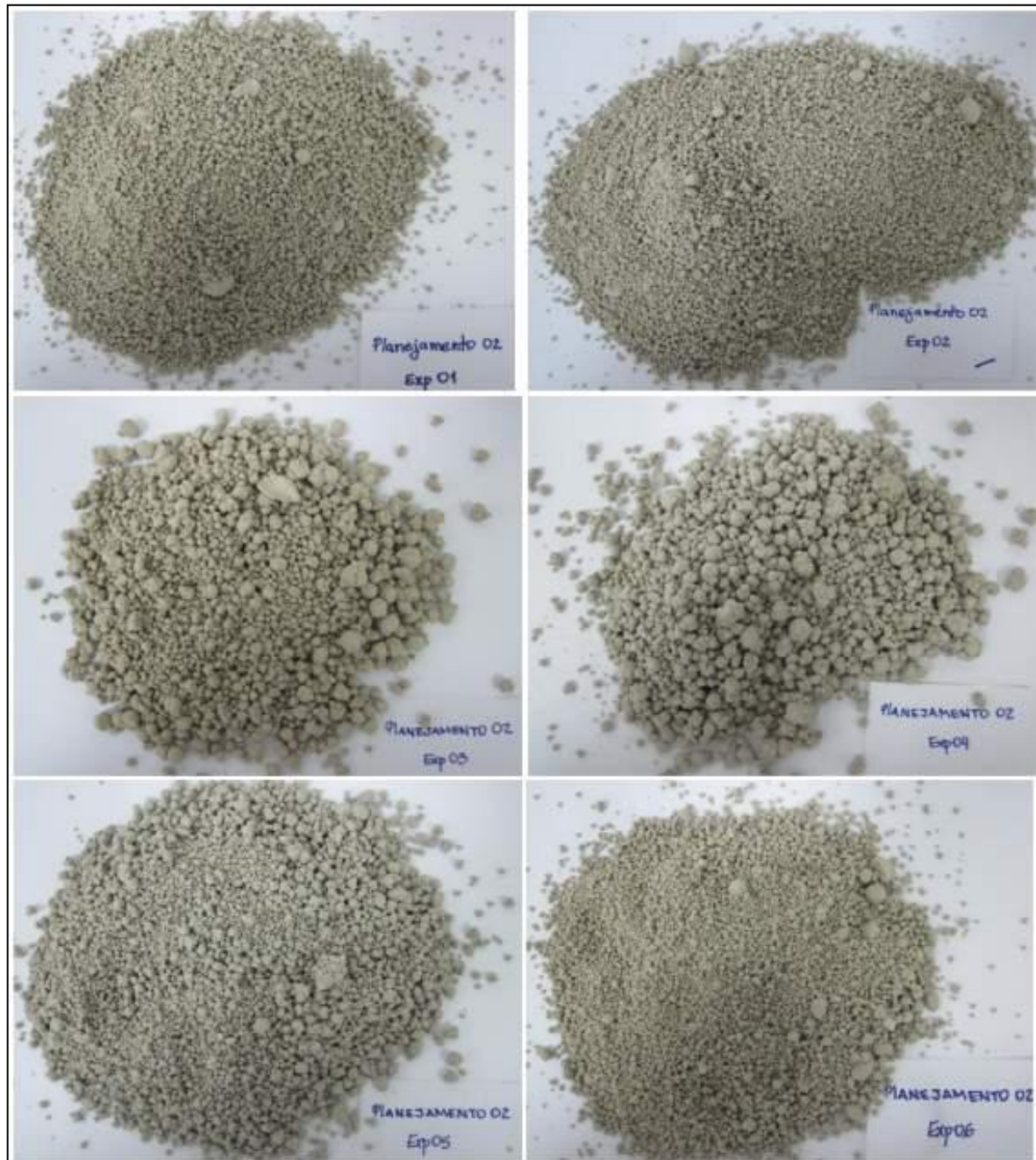


Figura B.1 – Alíquotas dos experimentos 01 a 06 do Planejamento 02.

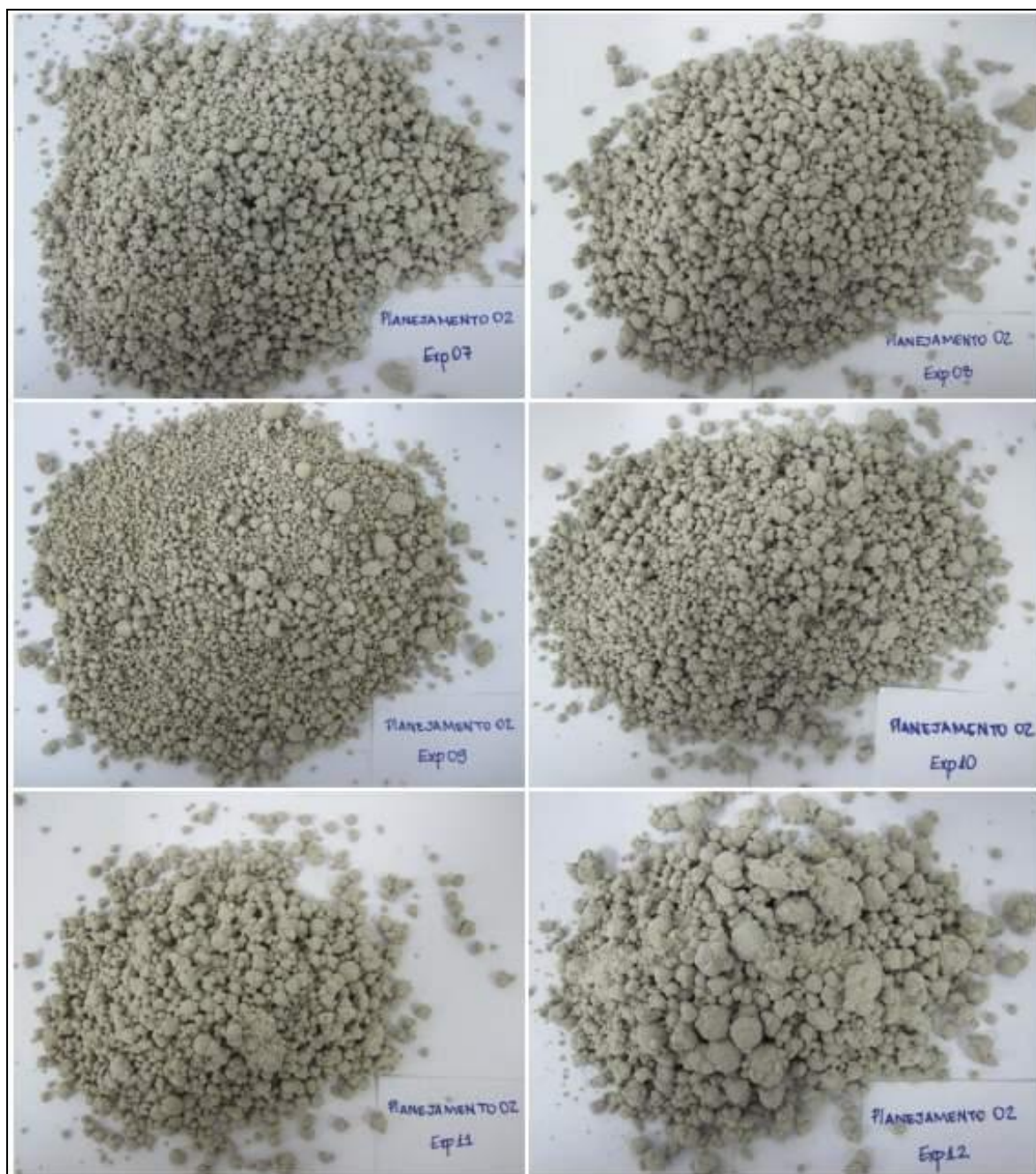


Figura B.2 – Alíquotas dos experimentos 07 a 12 do Planejamento 02.



Figura B.3 – Alíquotas dos experimentos 13 a 18 do Planejamento 02.



Figura B.4 – Alíquotas dos experimentos 19 a 24 do Planejamento 02.



Figura B.5 – Alíquotas dos experimentos 25 e 26 do Planejamento 02.

B.2– Planejamento 03

Figura B.6 – Alíquotas dos experimentos 01 a 06 do Planejamento 04.



Figura B.7 – Alíquotas dos experimentos 07 a 12 do Planejamento 04.



Figura B.8 – Alíquotas dos experimentos 13 a 16 do Planejamento 04.

APÊNDICE C

Análises de imagens do Planejamento 01 – MEV e EDS

Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálises químicas por EDS em pontos ou áreas. A técnica de FRX-EDS possibilita que sejam realizadas análises semiquantitativas, porém, o detector utilizado não detecta hidrogênio (H) e lítio (Li), e, nas análises realizadas não foi quantificado o oxigênio (O). Os grânulos foram analisados “in natura” e a fração granulométrica foi a - #7 + #8, ou seja, a mesma utilizada para as determinações de dureza dos grânulos. São mostradas abaixo, fotos feitas com lupa, nelas podem ser visualizadas feições externas típicas dos grânulos e sessões que revelam as configurações e formações internas sobressalentes em cada experimento (Figura 4.1, Figura C.4, Figura C.7, Figura C.10 e Figura C.15).

Os MEVs das superfícies dos grânulos mostram predominância de sulfato de cálcio e fosfatos de cálcio, apatita não reagida ao longo da camada externa, e formações de barita. Fosfatos de magnésio, ferro e alumínio também são encontrados com frequência (Figura C.2, Figura C.8, Figura C.9, Figura C.11, Figura C.12, Figura C.14 e Figura C.15).

Além disso, são mostradas também regiões dos grânulos onde foram realizadas varreduras completas, em que a dispersão de cada elemento na superfície analisada é mostrada separadamente (Figura C.3, Figura C.5, Figura C.6 e Figura C.16).

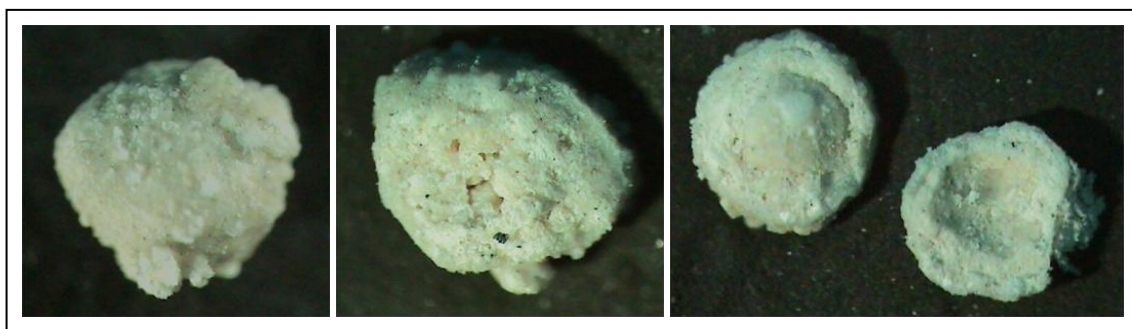


Figura C.1 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 01.

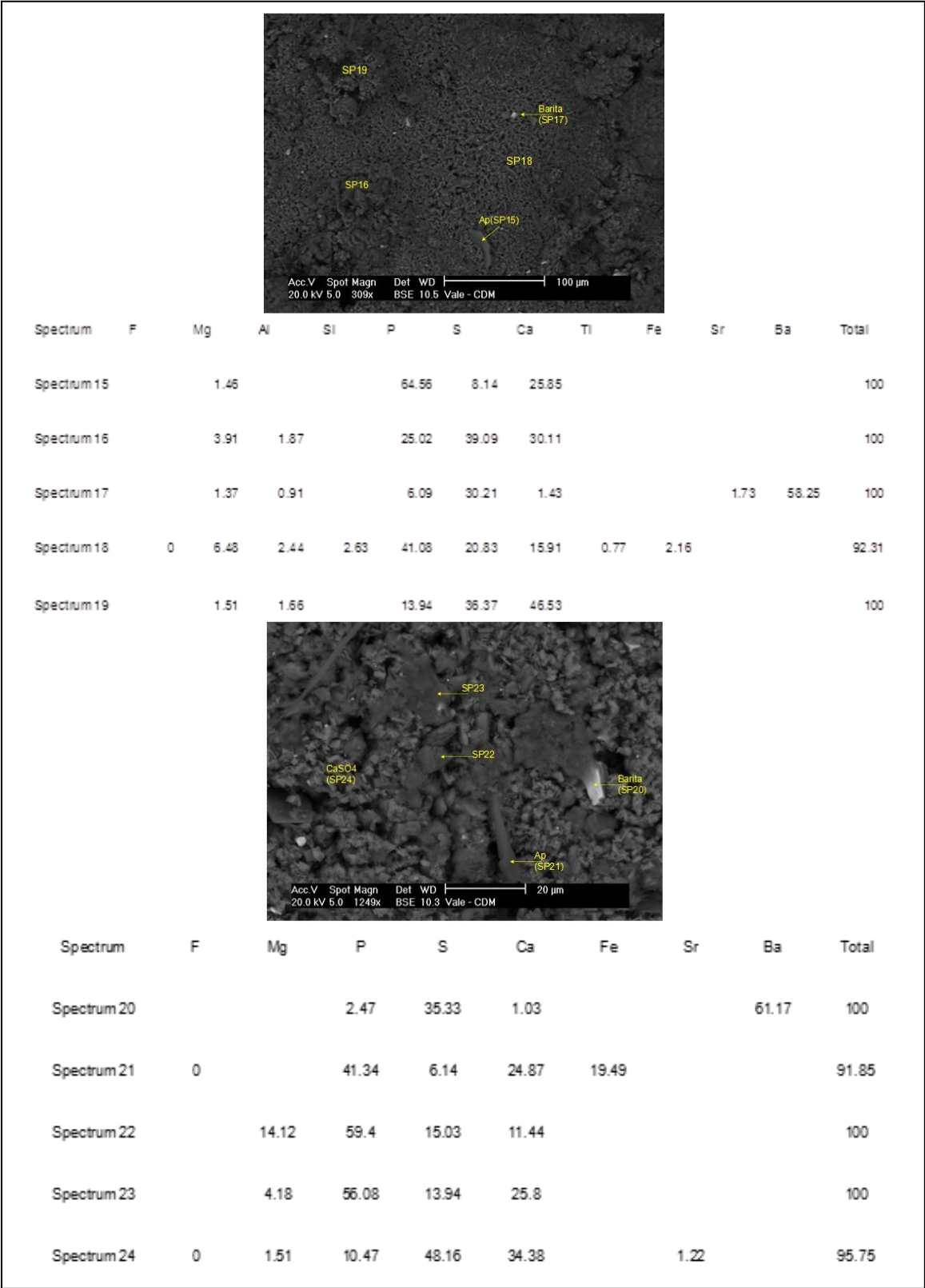


Figura C.2 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas – Experimento 01.

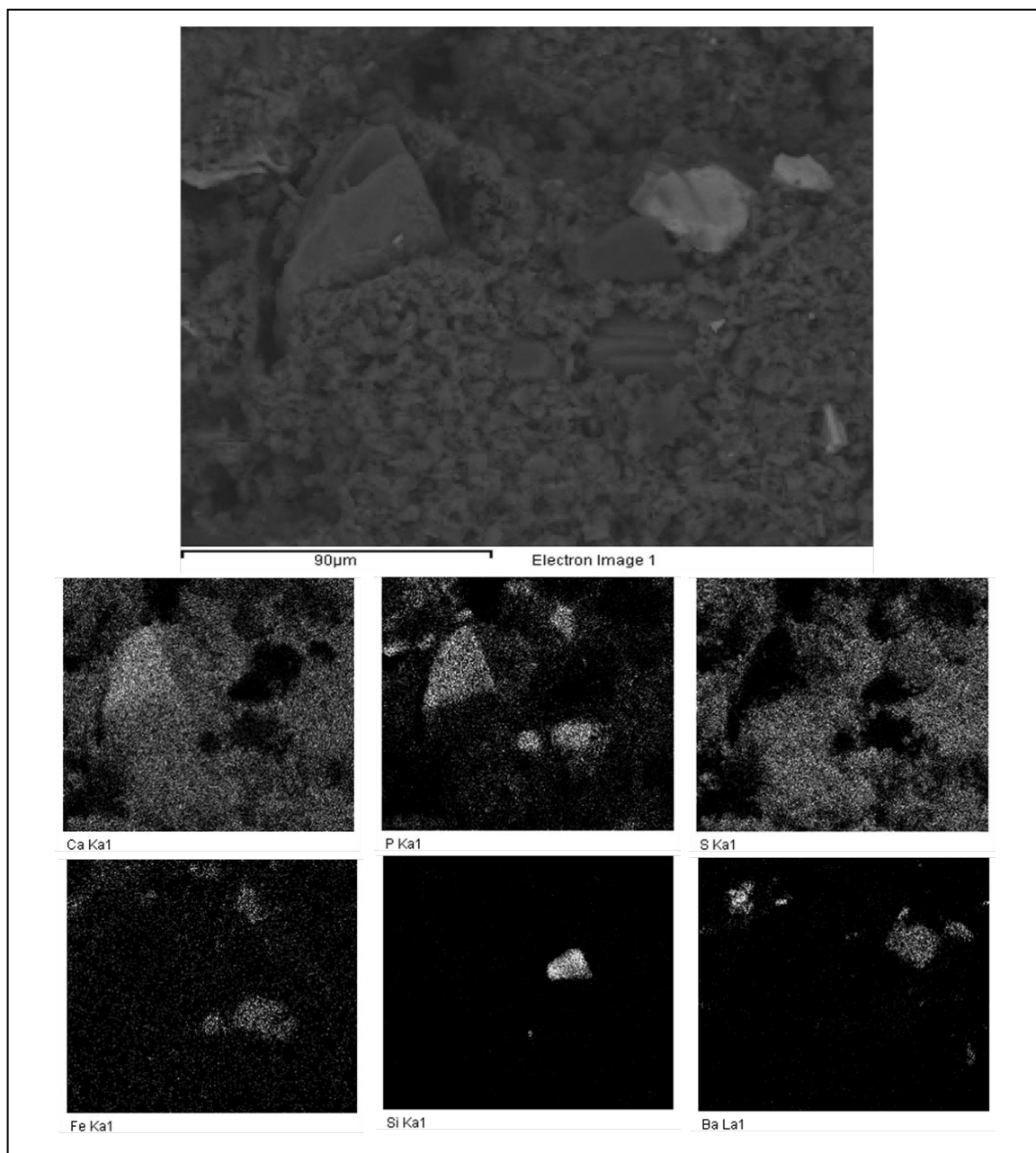


Figura C.3 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Exp01.



Figura C.4 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 03.

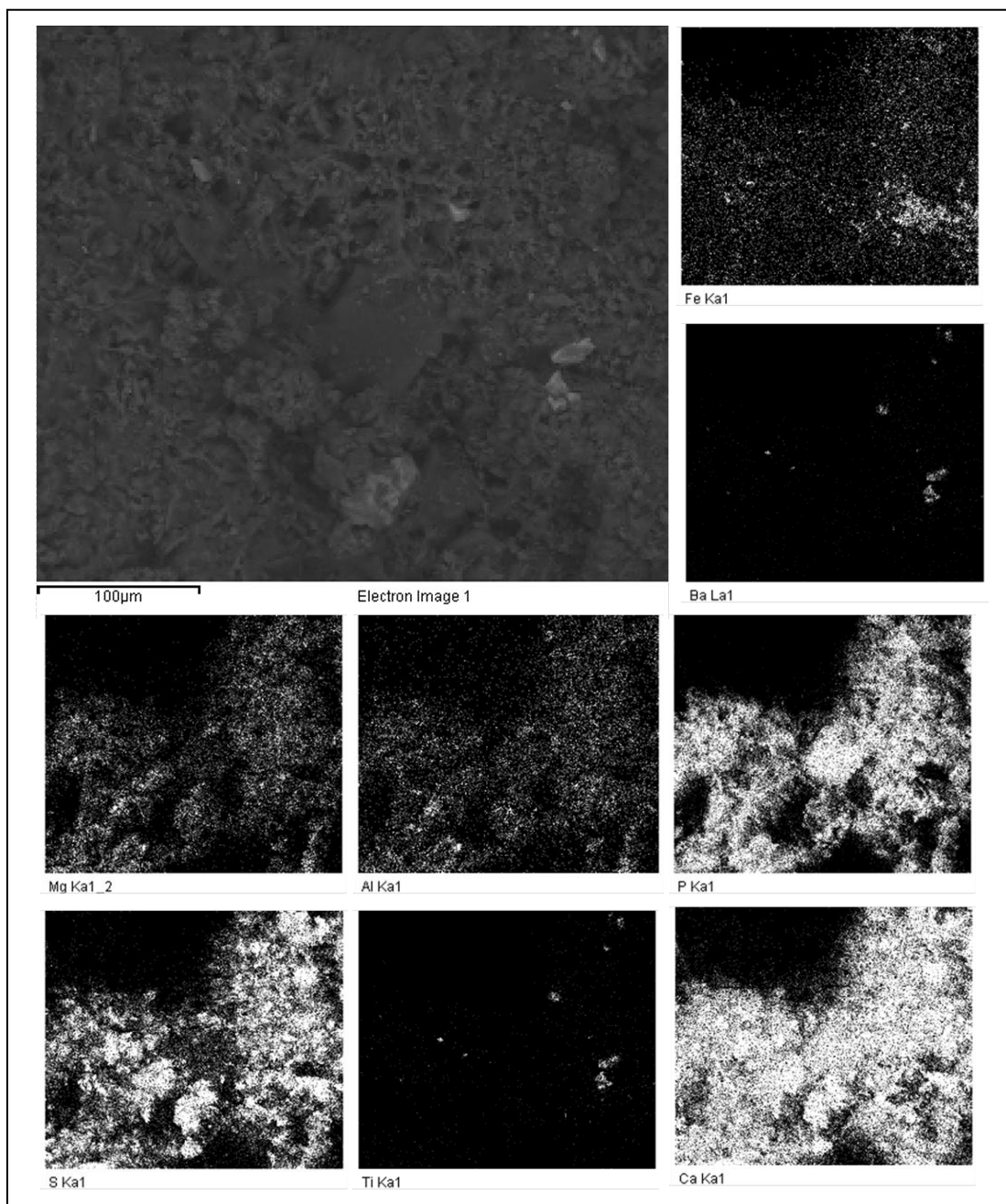


Figura C.5 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Experimento 03.

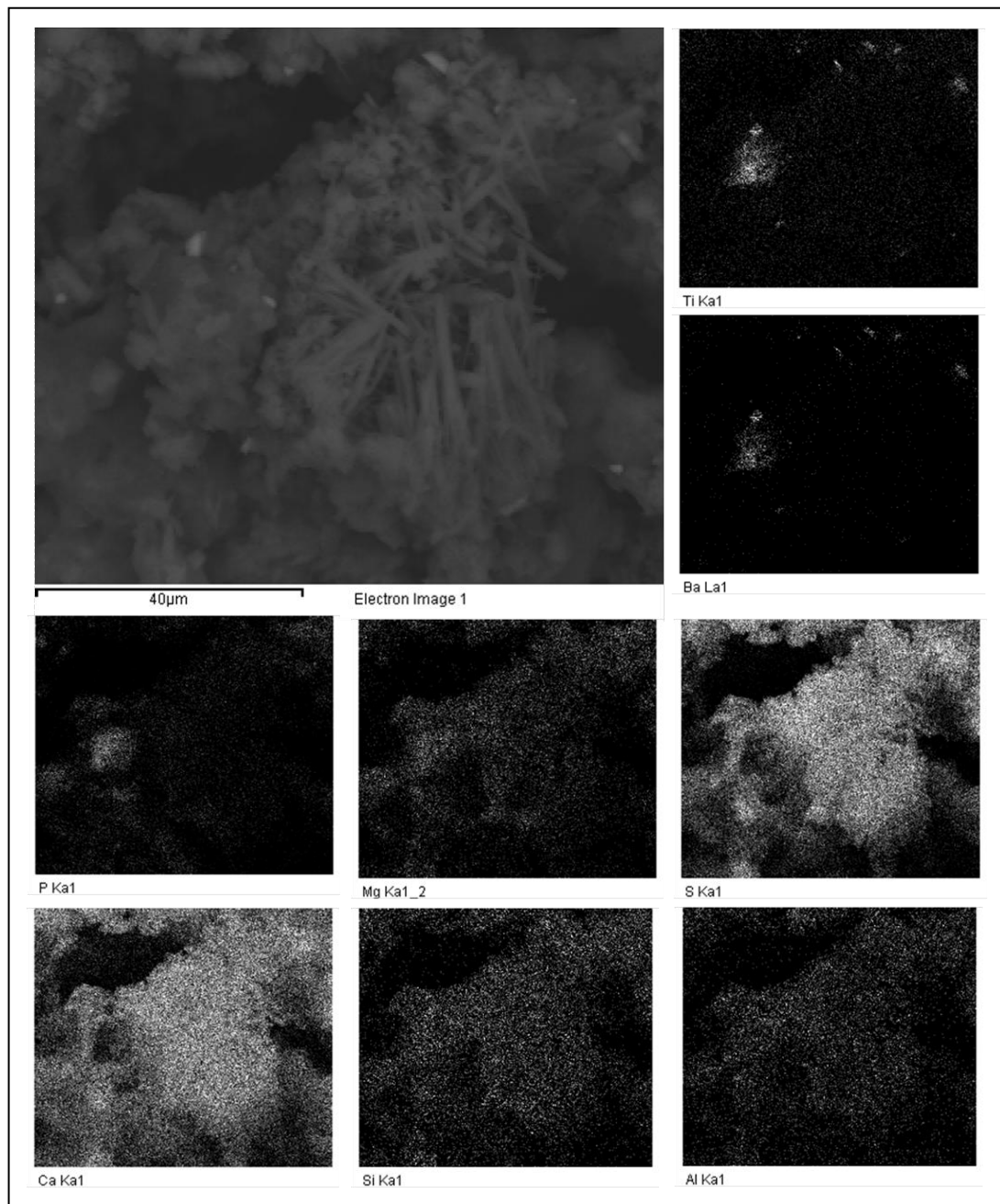


Figura C.6 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Experimento 03.



Figura C.7 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 13.

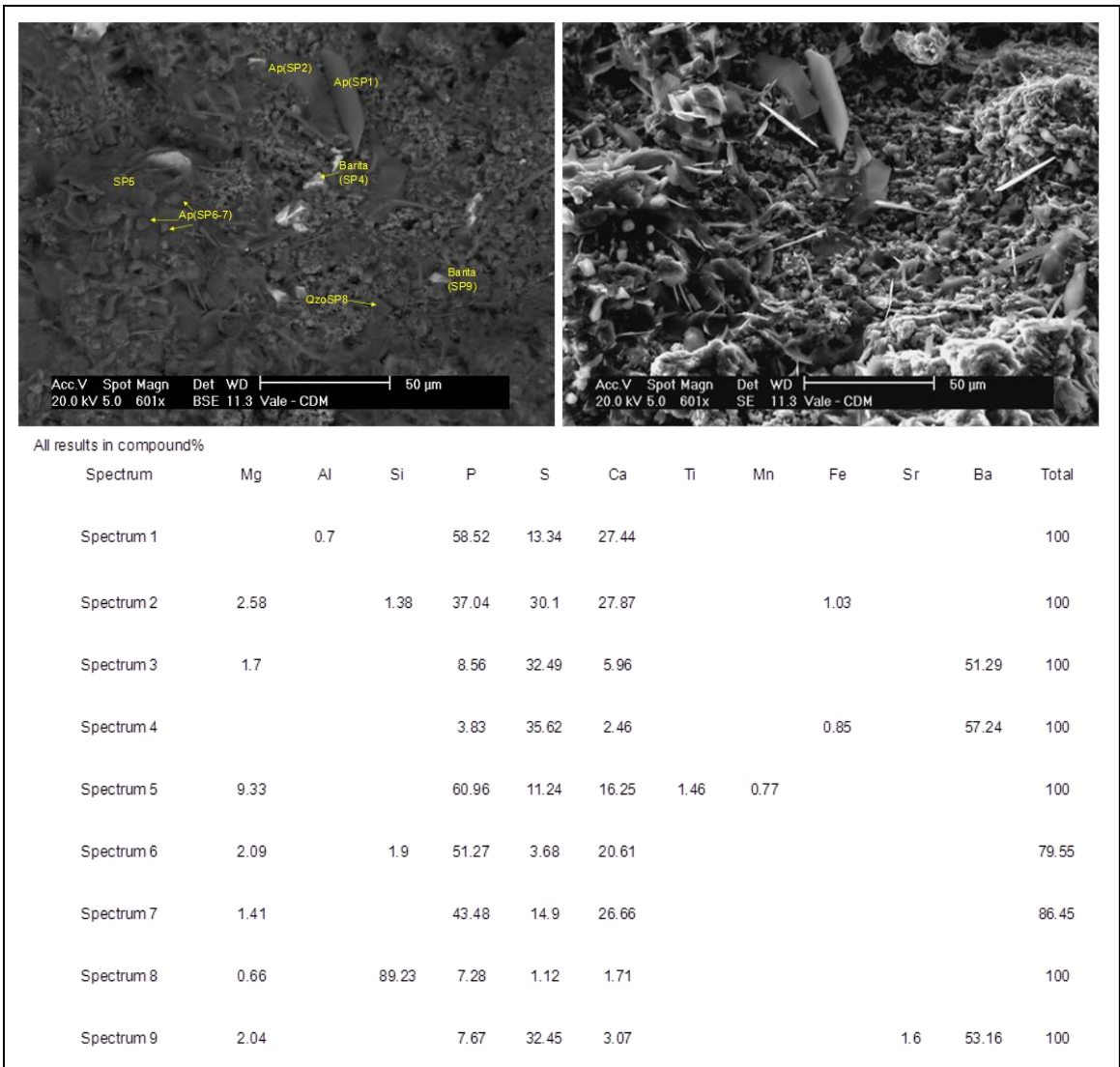


Figura C.8 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp13.

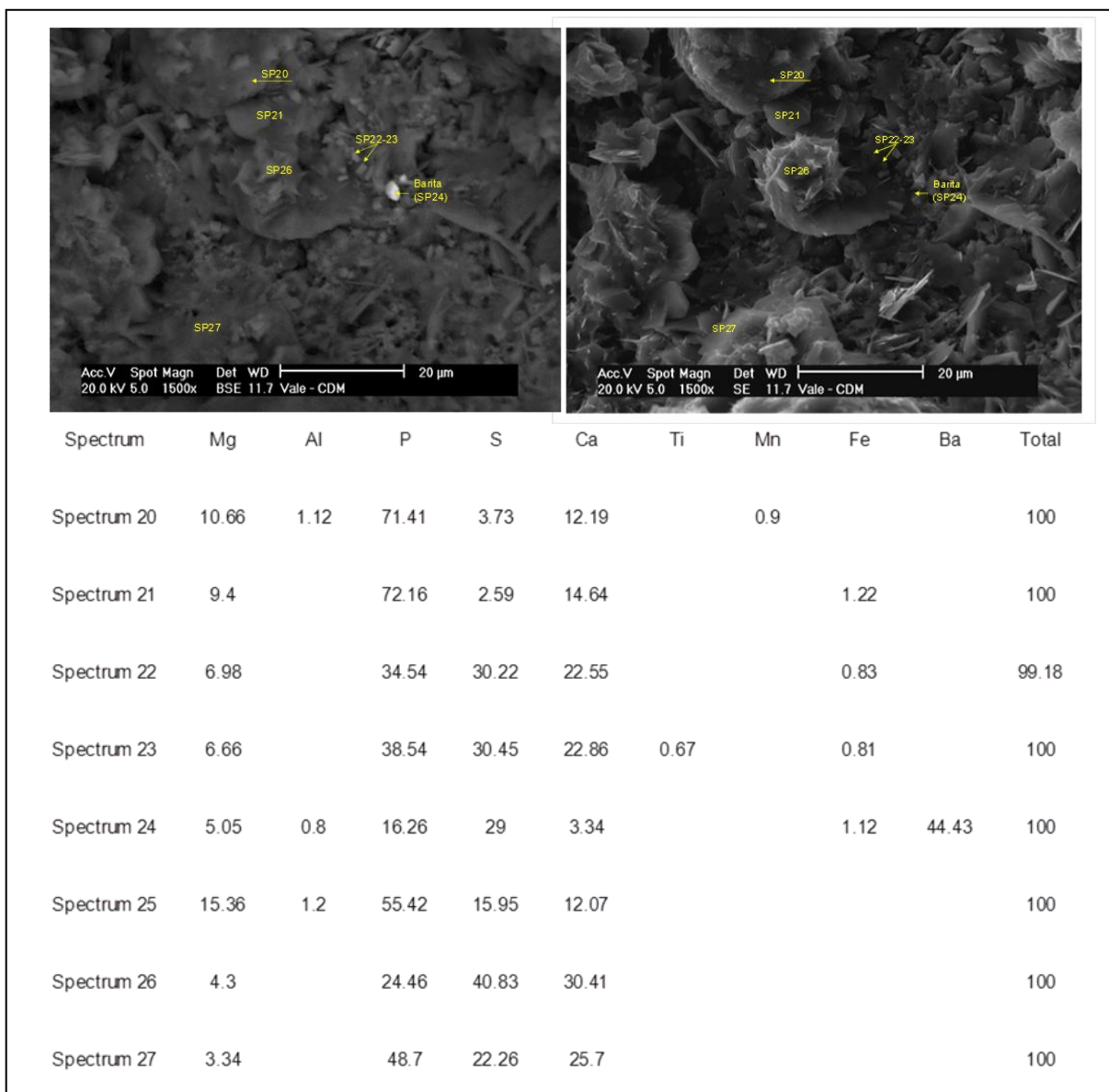


Figura C.9 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp13.

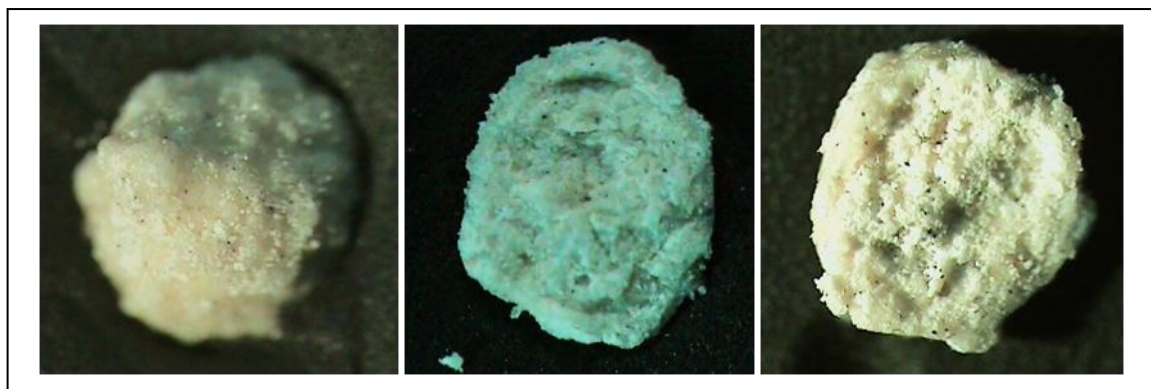


Figura C.10 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 15.

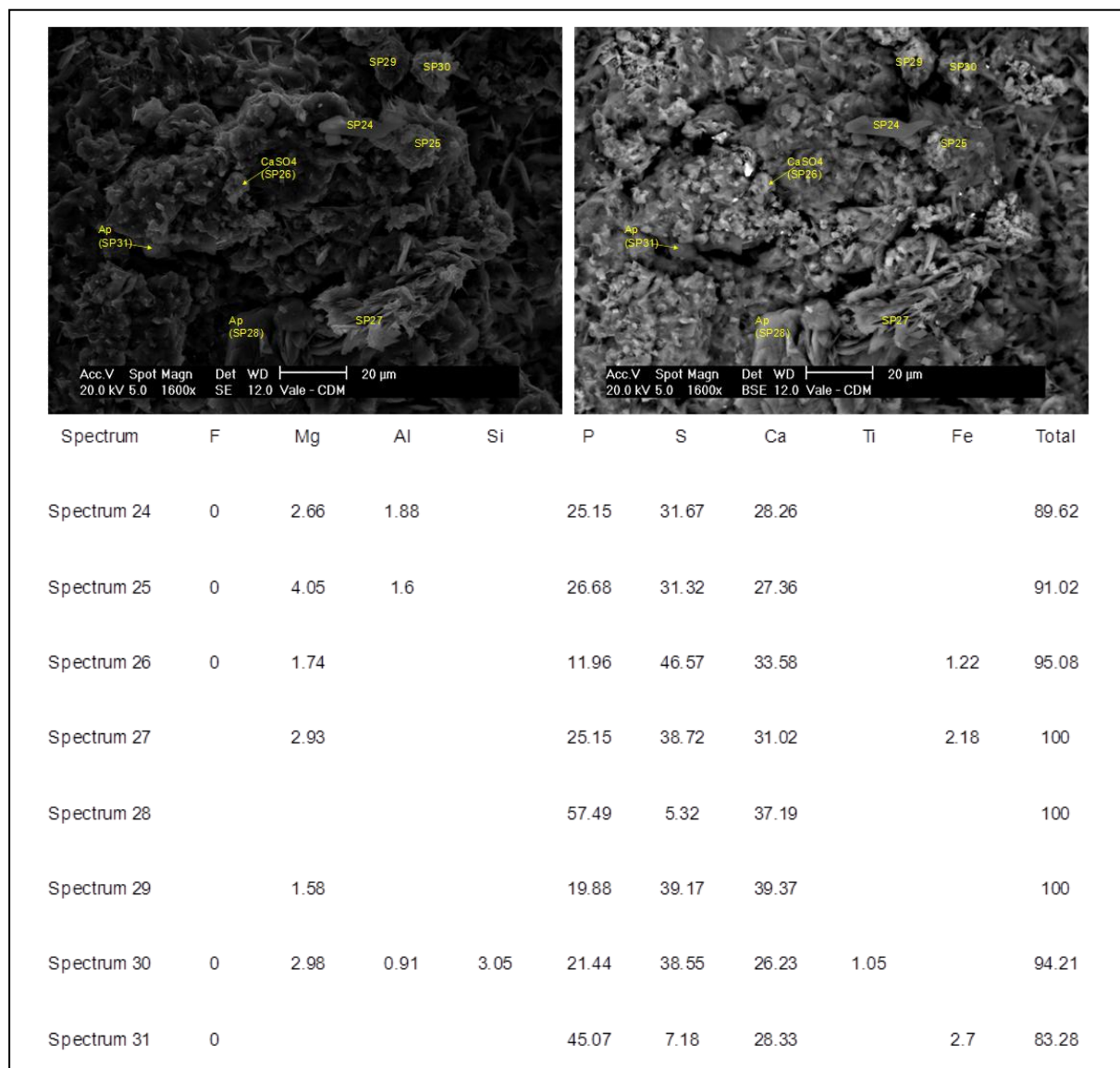


Figura C.11 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp15.

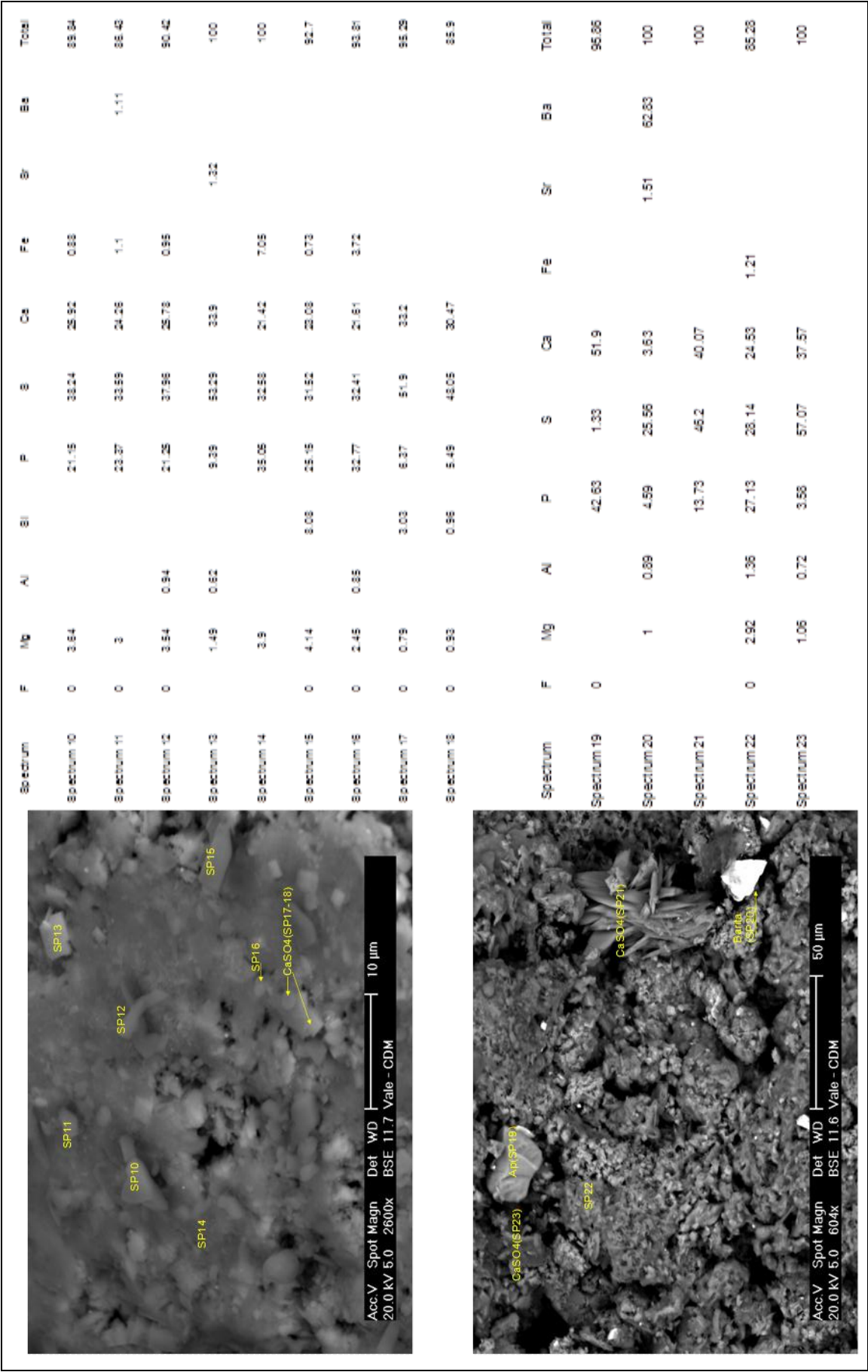


Figura C.12 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp15.



Figura C.13 – Fotos feitas com lupa, de grânulos com características típicas do Exp 25.

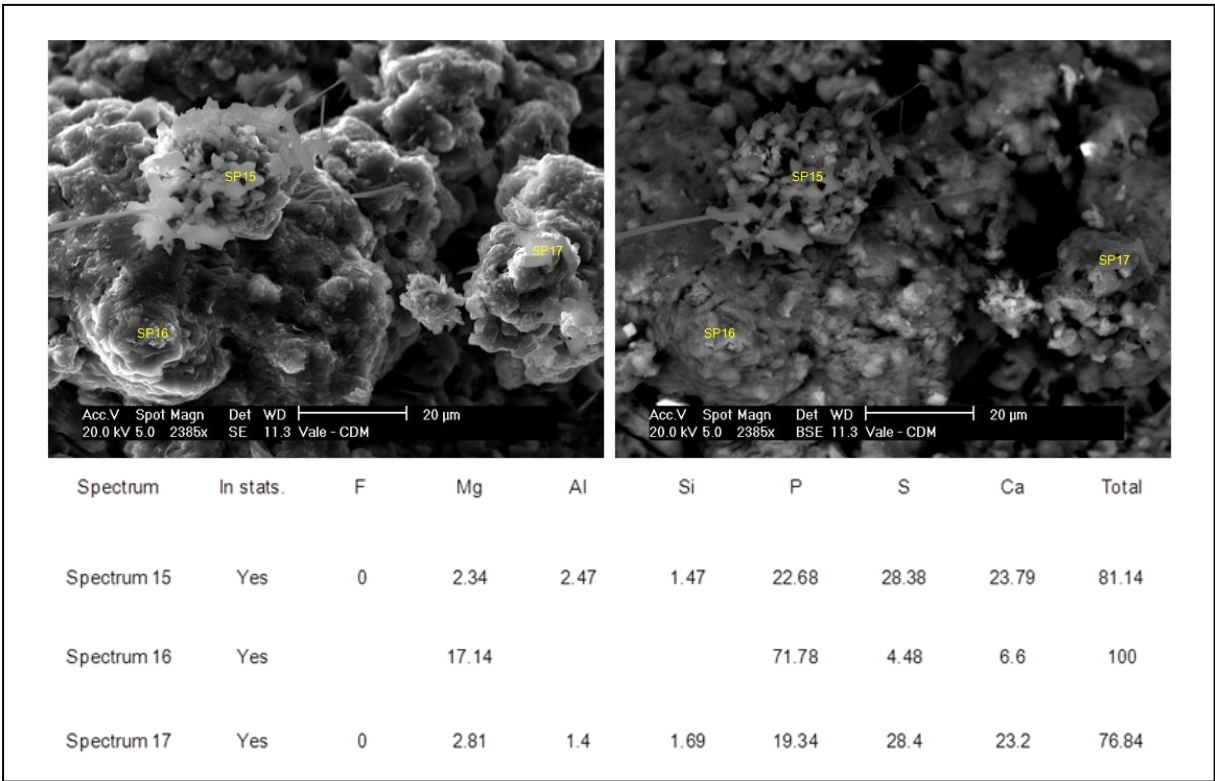


Figura C.14 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp25.

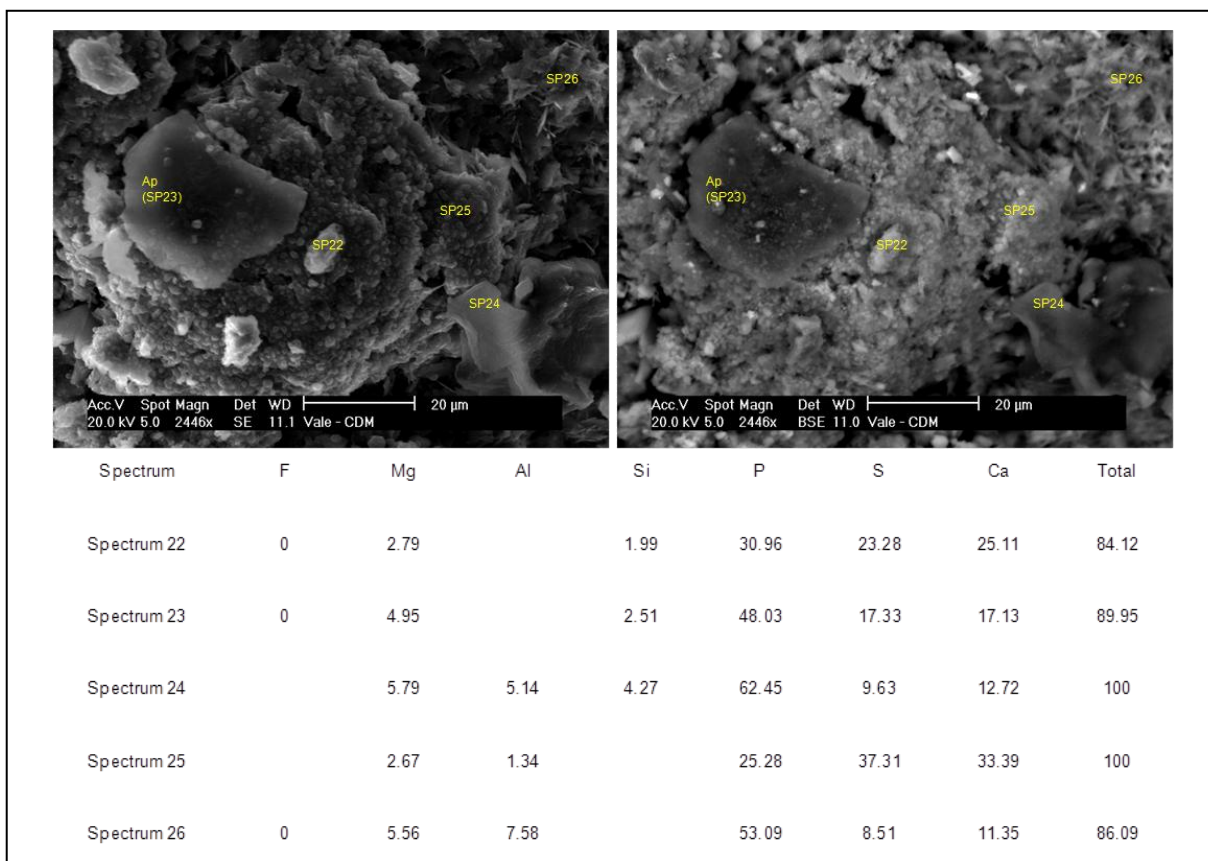


Figura C.15 – MEV e EDS, indicando os principais elementos constituintes de áreas e regiões das pelotas do Plan 02, exp25.

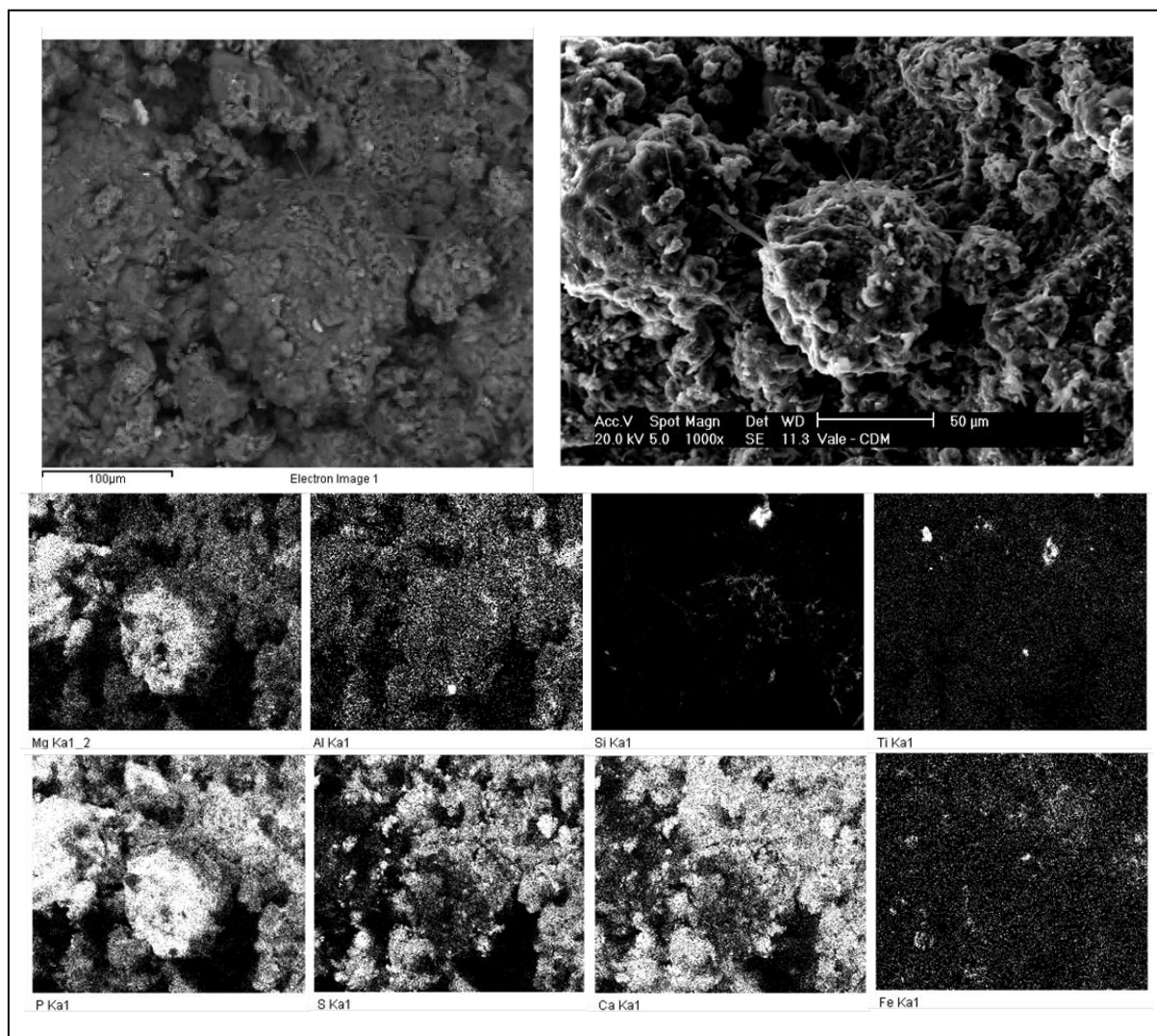


Figura C.16 – Varredura de parte da superfície de grânulo e composição química mostrada por elemento, ao longo da região analisada. Planejamento 02 – Experimento 25.

APÊNDICE D

Análise de distribuição granulométrica do SSP pó e Distribuição Granulométrica dos Granulados do Planejamento 03



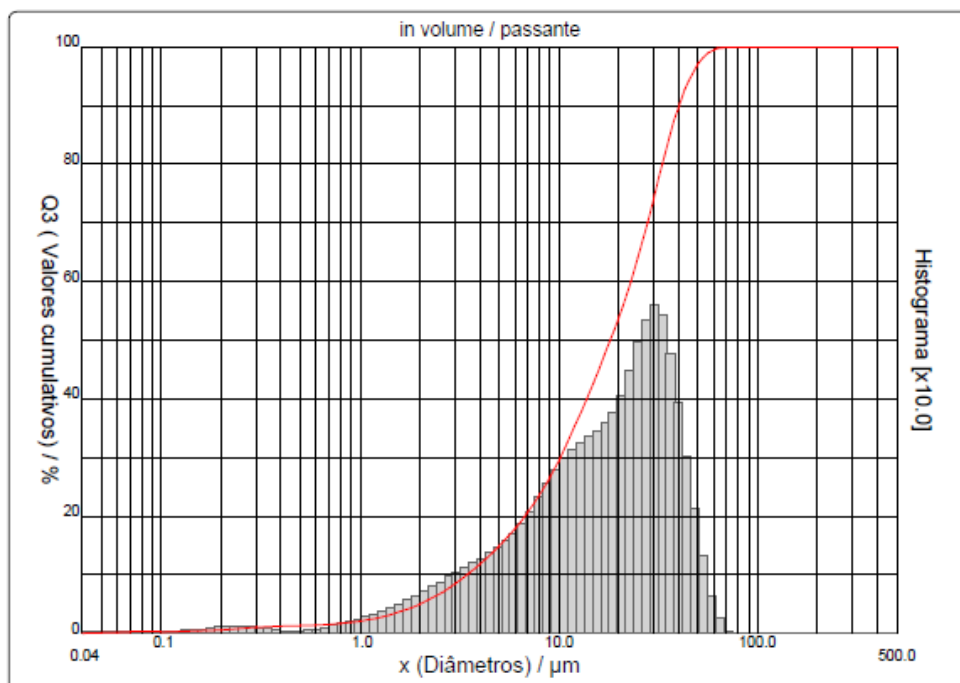
DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1090 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : Acomp.Ind. Araxá - Dez/11
Sample Name : SSP
Sample type : Super Simples Pó
Comentários : Rafaela Fonseca
Líquido : Ethanol
Agente dispersante : None
Operador : Hellen
Empresa : Vale Fertilizantes
Localização : Cajati - SP
Data : 16/12/2011 Hora : 09:02:39
Índice med. : 587 (586)
Database name : CilasDB1

Ultrassom : 60 s
Obscuration : 13 %
Diâmetro a 10% : 3.45 μm
Diâmetro a 50% : 18.16 μm
Diâmetro a 90% : 40.27 μm
Diâmetro médio : 20.42 μm
Fraunhofer
Densidade/Fator : -----
Superfície específica : -----
Diluição automática : Não / Não
Medida./Limp. : 60s/60s/4
SOP name : SSP



Núm. de série : 3233Ref : 2.r241.m0.88A1515/6.00/587/m96.12.20.40.1Fh.20.20.40.BhvQ-0.0.0.0/600.0.15.g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V.9.29/635

Figura D.1 – Resultado da distribuição granulométrica de super simples pó obtido por difração a laser. Página 1 de resultados do *software* CILAS.



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1090 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : Acomp.Ind. Araxá - Dez/11
 Sample Name : SSP
 Sample type : Super Simples Pó
 Comentários : Rafaela Fonseca
 Líquido : Ethanol
 Agente dispersante : None
 Operador : Hellen
 Empresa : Vale Fertilizantes
 Localização : Cajati - SP
 Data : 16/12/2011 Hora : 09:02:39
 Índice med. : 587 (586)
 Database name : CilasDB1

Ultrassom : 60 s
 Obscuration : 13 %
 Diâmetro a 10% : 3.45 μm
 Diâmetro a 50% : 18.16 μm
 Diâmetro a 90% : 40.27 μm
 Diâmetro médio : 20.42 μm
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/4
 SOP name : SSP

Valores cumulados característicos

in volume / passante

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.07	0.20	0.27	0.59	1.04	1.29	1.37	1.44	1.54	1.70
q3	0.01	0.02	0.01	0.03	0.08	0.06	0.02	0.03	0.04	0.08
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	1.90	2.11	2.35	2.60	2.86	3.14	3.73	4.36	5.02	5.69
q3	0.12	0.14	0.17	0.20	0.22	0.26	0.30	0.37	0.43	0.48
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	6.38	7.07	7.76	8.46	9.14	9.82	10.49	11.16	11.81	12.76
q3	0.54	0.59	0.64	0.70	0.72	0.77	0.80	0.85	0.87	0.90
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	13.69	14.91	15.81	16.69	17.86	19.29	20.73	22.17	23.62	25.10
q3	0.95	1.00	1.06	1.10	1.16	1.22	1.33	1.43	1.54	1.67
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	26.59	29.54	32.44	35.24	37.92	40.48	42.93	45.26	47.49	49.65
q3	1.79	1.92	2.09	2.21	2.30	2.37	2.43	2.47	2.52	2.59
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	51.74	53.79	55.82	57.84	59.86	63.95	70.05	74.02	77.85	81.39
q3	2.65	2.74	2.85	2.98	3.12	3.36	3.69	3.94	4.07	4.00
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	84.58	87.35	89.73	92.65	94.22	97.02	98.12	98.89	99.48	99.74
q3	3.83	3.51	3.18	2.77	2.37	1.82	1.29	0.96	0.59	0.37
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	99.89	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.22	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / μm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution

Num. de série : 3033 Ref : 2.r241.m0.88A181816.00/587/m96.12.20.40.1Ph.20.20.40.BivQ-0.0.0.0/600.0.15.g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.Q/V.9.29/635

Figura D.2 – Resultado da distribuição granulométrica de super simples pó obtido por difração a laser. Página 2 de resultados do software CILAS.

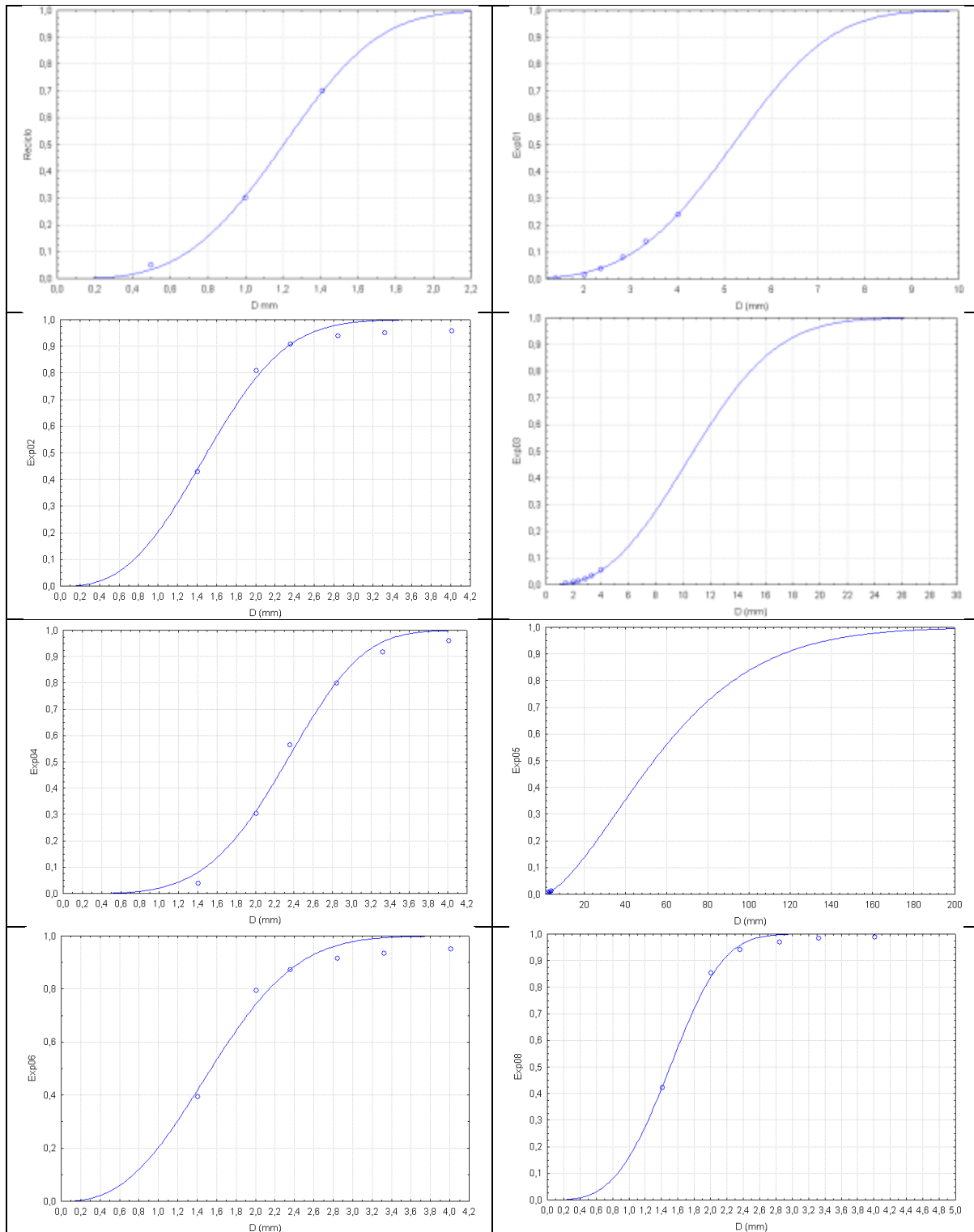


Figura D.3 – Distribuição de tamanho de partículas segundo o modelo RRB para Reciclo e experimentos 01, 02, 03, 04, 05, 06 e 08.

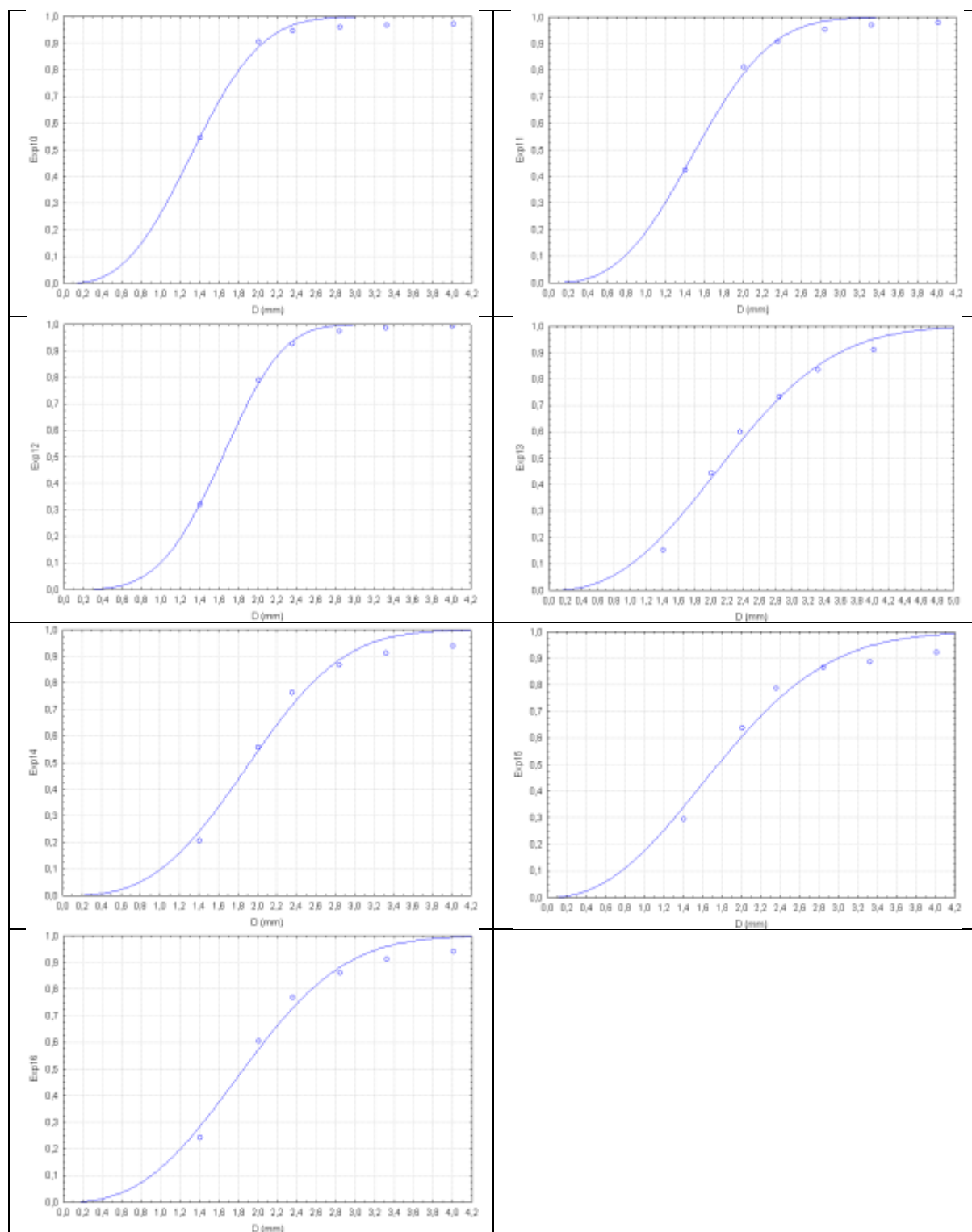


Figura D.4 – Distribuição de tamanho de partículas segundo o modelo RRB para os experimentos 10 a 16.

ANEXOS

ANEXO A

TVA (*Tennessee Valley Authority*)

A TVA (*Tennessee Valley Authority*) é um centro de desenvolvimento de fertilizantes, localizado no Centro de Muscle Shoals, no Alabama, Estados Unidos. Ela tem anos de experiência em pesquisa, desenvolvimento e testes de vários equipamentos e processos envolvendo fertilizantes. A Granulação de Fertilizantes é a maior área de tecnologia investigada pela TVA, sendo ela responsável pelo desenvolvimento da granulação de produtos amoníacos em tambor rotativo, e anteriormente, pelo desenvolvimento de pratos granuladores e tambores granuladores com paletas. Anos de estudo na área de processos de fertilizantes deram a TVA experiência e *knowhow* suficientes para entenderem cada um dos vários tipos de granuladores demonstram melhor performance e melhor custo-benefício. O granulador de tambor é o melhor tipo em processos em que ocorre amoníacção ou outro tipo de reação química durante a granulação. Os Pug mills são melhores, segundo a TVA, em processos que requerem uma meticulosa mistura de massas plásticas e sólidas, ou ainda quando é necessário um trabalho rigoroso das condicionantes físicas. Já os granuladores tipo prato é mais adequado em processos que envolvem pós muito finos, soluções muito concentradas ou sais altamente solúveis, Hicks et al. (1978).

A granulação em tambor é a mais utilizada devido a sua versatilidade, especialmente quando estão envolvidas reações químicas no processo. As principais relações contrutivas dos granuladores em tambor sugeridas pela TVA estão descritas na Tabela ANA.1.

Tabela ANA.1 – Recomendação de *layout* de granulador da TVA para granulação de fertilizantes em tambor rotativo.

	Padrão TVA
L/D	2,0 - 2,3
t retenção*	2 - 7 min
Volume leito (enchimento)	20 - 30 %
Altura do anel	18 - 20 % diâmetro
Superfície de granulação	0,2 – 0,4 m ² /t.h
Fluxo de massa	19 - 39 t/h.m ²
Distância anel até descarga	30 cm
Velocidade de rotação	35% velocidade crítica

* Plantas que produzem NPK devem ter tempos de residência maiores, quando comparados com plantas de MAP e DAP.

O suprimento dos fluidos envolvidos na granulação é um fator crítico e determinante na eficiência deste processo. Segundo a TVA com exceção dos *spargers* de ácido fosfórico, lamas já pré-neutralizadas e sólidos dissolvidos ou fundidos, todas as outras alimentações de fluidos devem ser feitas através de *spargers* submersos no leito. Na Figura ANA.1 são apresentadas sugestões de localização de 3 *spargers*: amônia ou solução de amônia, ácido e vapor ou água (Hicks et al, 1978).

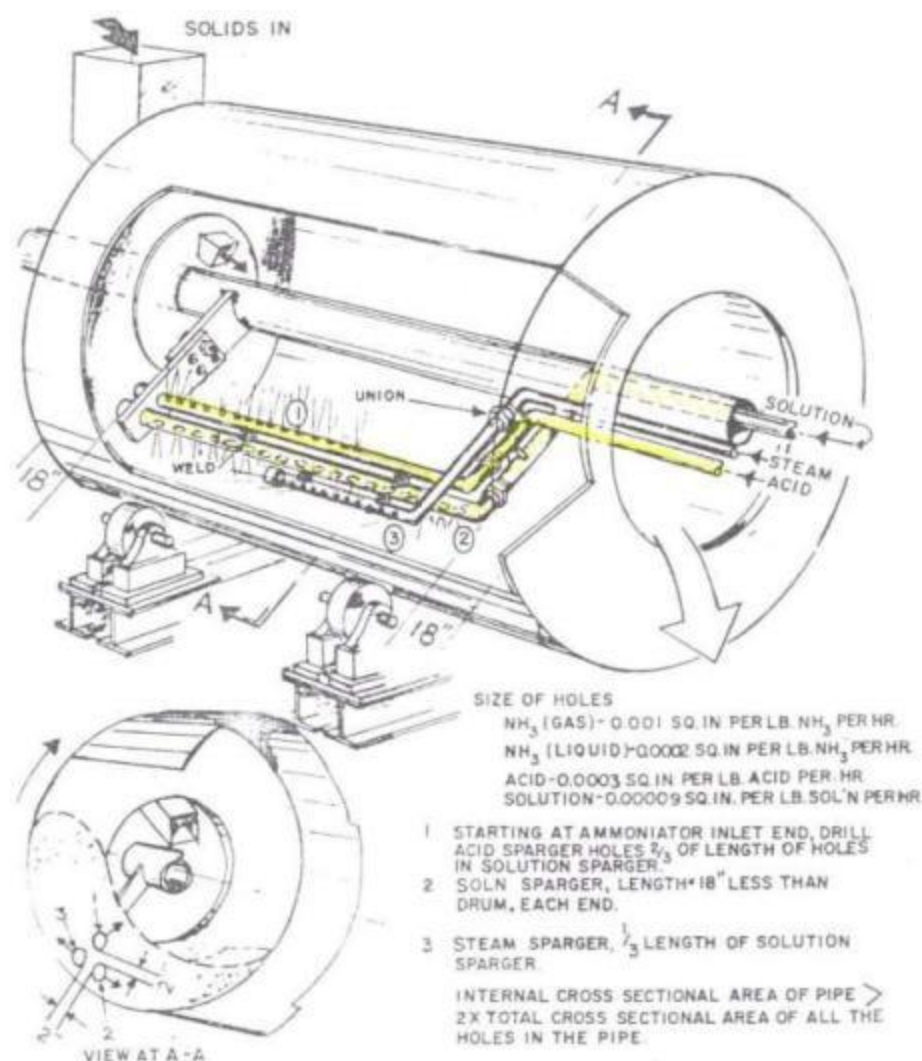


Figura ANA.1 – Localização dos *spargers* para o granulador TVA, Hicks et al. (1978).

O *sparger* de amônia usualmente se estende por todo o comprimento do tambor, a uma distância de 6 a 18 polegadas de ambas as bordas. Granuladores maiores requerem mais espaço sem suprimento de amônia. Para amônia na forma de vapor, a experiência da TVA mostra que é necessário um total de 0,001 polegada quadrada de área para os furos para cada *pound* de amônia alimentada por hora. Para o suprimento de amônia na fase líquida é sugerida

pela TVA $0,0002 \text{ in}^2$ são necessárias para cada libra de amônia alimentada por hora. Os furos neste *sparger* são normalmente maiores que $1/16''$.

Os furos do *sparger* de ácido devem ter $1/8''$, e devem cobrir aproximadamente $2/3$ do comprimento do tambor. A TVA recomenda que os *spargers* devem estar localizados na parte mais funda do leito aproximadamente a $3/4$ do comprimento do leito de partículas, um valor tipicamente utilizado, na prática, é a distância dos furos até o fundo do tambor de $4,5''$.

Os granuladores tipo tambor rotativo normalmente são instalados com uma certa inclinação em relação a horizontal. Mas eles podem ser instalados sem este recurso caso o anel de retenção no final do granulador seja pequeno o suficiente para permitir uma boa alimentação de produto através de todo o comprimento do tambor.

Este tipo de granulador em tambor da TVA é amplamente utilizado na produção de fertilizantes fosfatados granulados (NPK).

Para tambores sem chicanas ou anel de retenção, 6% de enchimento já são suficientes para propiciar um bom cascadeamento, e, portanto, bom contato entre as partículas. Em tambores com sistemas de retenção, este valor sobe para a faixa de 18 – 25% do volume do tambor.

No caso da produção de produtos amoniados e utilização de vapor na granulação, o leito deve ter de 400 – 800 mm de profundidade, e os *spargers* deverão sempre ficar submersos, para minimizar a perda de NH_3 ou vapor, e aumentar a absorção destas matérias pela massa. A altura ideal do *sparger* de vapor/ NH_3 ao fundo do granulador é de $4''$.

Além destes cuidados, a pressão do vapor não deverá ultrapassar os 4 kgf/cm^2 , caso contrário haverá menor eficiência da absorção de calor, maior arraste de fluoreto para o sistema de lavagem de gases e maiores perdas de NH_3 .

Como padrão, a superfície de granulação deve estar compreendida entre 0,1 e $0,2 \text{ m}^2/\text{h/t}$ (de carga circulante ou “*throughput*”) e o fluxo de massa através do tambor de carga recirculada deve ser de 3 – 5 t/h/ft^2 (área seccional).

ANEXO B

O Fluxo de Spray Adimensional



conceito do Fluxo de Spray Adimensional ψ_a foi definido por Litster et al. (2001), como a razão entre a área de fluxo ou vazão com que as gotas cobrem a zona de spray (que é função da vazão do líquido e tamanho das gotas), pela área da vazão (ou fluxo) de partículas sólidas através da área do *spray* (que é função da velocidade das partículas sólidas e da largura da área projetada do *spray*), podendo ser expresso como:

$$\psi_a = \frac{3 \dot{V}}{2 \dot{A} d_d} \quad (\text{B.1})$$

sendo:

$\dot{V}$ - taxa volumétrica do *spray*;

$\dot{A}$ - área pela qual as partículas passam na zona do *spray* por tempo (zona de adição de líquidos);

d_d - diâmetro da gota do *spray*. (m)

Baixos valores do Fluxo de Spray Adimensional ($\psi_a \ll 1$), significam que as gotas do spray não se sobrepuseram sobre os sólidos, e, portanto, cada gota formará, teoricamente, um núcleo. Quando ψ_a aumenta, os núcleos formados serão muito maiores e praticamente não terão relação com o tamanho das gotas do *spray*, a probabilidade de gotas sobrepostas formarem grandes aglomerados de núcleos também aumenta. Para Fluxo de Spray muito altos ($\psi_a \approx 1$) partículas enormes serão formadas na superfície do leito, na zona coberta pelo *spray*. Quando isto acontece, são necessárias forças mecânicas no tambor para quebrar estas partículas e assim, conseguir dispersar o fluido ligante. Se os tombos não tem força suficiente, não é possível quebrar estes grânulos maiores, levando a baixa eficiência de granulação, com formação exagerada de grossos (Hapgood et al., 2006; Ramachandran et al., 2008).

Deve ser notado que baixos valores para ψ_a é uma condição necessária, mas não suficiente para que ocorra nucleação por imersão (ou regime de gotas). A gota deve também

molhar as partículas sólidas e ter um tempo de penetração pequeno. O tempo de penetração da gota no poro (t_p) é definido por:

$$t_p = \frac{2V_0^2}{\pi^2 \varepsilon^2 r_d^4 R_{poro}} \frac{\mu}{\gamma_{LV} \cos(\theta)} \quad (B.2)$$

sendo:

V_0 - volume da gota;

ε - superfície do poro;

r_d - raio da gota impresso na superfície molhada do pó;

R_{poro} - é o raio efetivo do poro considerando poro cilíndrico;

μ - viscosidade do líquido;

θ - ângulo de contato entre sólido e líquido;

γ_{LV} - tensão da superfície líquido-vapor.

A distribuição de núcleos inicial impacta a distribuição granulométrica final. No regime de controle de gotas, o núcleo formado é suficientemente pequeno para assegurar uma rica e variada granulométrica, com diferentes tamanhos de partículas.

Hapgood et al. (2006) resumizou o conceito do Fluxo de Spray Adimensional (ψ_a) e suas implicações na nucleação, no que chamou de “Mapa para Nucleação” (Figura ANB.1) no qual é plotada a variável Tempo de Penetração da Gota Adimensional (τ_p) em função da variável ψ_a . Sendo τ_p definido como:

$$\tau_p = \frac{t_p}{t_c} \quad (B.3)$$

sendo:

t_p = tempo de penetração da gota do spray

t_c = tempo de circulação, isto é, o tempo que uma porção de partículas sólidas leva para retornar à zona do spray.

O tempo de circulação (t_c) é dependente da quantidade de sólidos dentro do granulador, da velocidade dos sólidos e do equipamento utilizado. Para que o comportamento predominante na Nucleação seja a Indução, ou Regime de Controle de Gotas, t_c deve ser na ordem de 0,1 s.

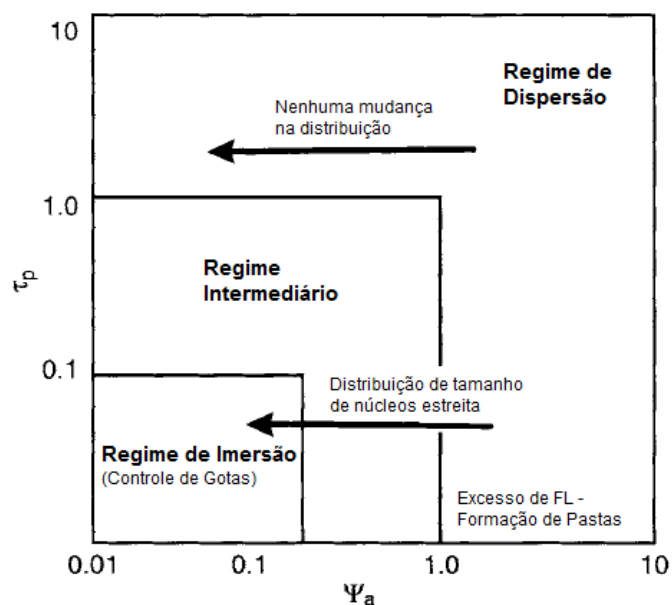


Figura ANB.1 - Mapa para Nucleação proposto por Hapgood et al (2006). Para a nucleação ideal, ou seja, por Indução, são necessárias: baixos valores de ψ_a e baixos t_c . No regime de Dispersão uma ou nenhuma destas condições são satisfeitas, e, para uma boa distribuição do ligante é necessário grande agitação mecânica no granulador.