

CAROLINA MARCOS ALVES CARDOSO

Licenciada em engenharia química e biológica

Redução de pó e caking em fertilizantes: validação de método laboratorial e aplicação da metodologia superfície de resposta

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA

Universidade NOVA de Lisboa
setembro, 2025

Redução de pó e caking em fertilizantes: validação de método laboratorial e aplicação da metodologia superfície de resposta

CAROLINA MARCOS ALVES CARDOSO

Licenciada em Engenharia química e biológica

Orientador: Eng. João Nuno Oliveira Alves,
Diretor de Produção, SOPAC, S.A.

Coorientador: Professor Mário Fernando José Eusébio
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira
Professor Catedrático, NOVA FCT

Arguente: Raquel Filipa da Costa Viveiros
Investigadora, Unidade de Investigação LAQV, NOVA FCT

Orientador: Eng. João Nuno Oliveira Alves
Diretor de Produção, SOPAC, S.A

Redução de pó e caking em fertilizantes: validação de método laboratorial e aplicação da metodologia superfície de resposta

Copyright © Carolina Cardoso, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa. A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Declaração sobre a utilização de IA generativa e tecnologias de assistência por IA no processo de escrita

Durante a preparação deste trabalho, o autor utilizou o ChatGPT (OpenAI, San Francisco, CA, EUA), um modelo de linguagem baseado no GPT-5.2, para melhorar a linguagem, a legibilidade e a clareza do manuscrito. Após a utilização desta ferramenta, o autor procedeu à revisão e edição do conteúdo conforme necessário, assumindo total responsabilidade pelo conteúdo final da publicação.

Agradecimentos

Quero agradecer ao meu orientador da empresa Eng. João Alves, por me ter acolhido e aceitado a minha proposta de estágio curricular. Toda a sua disponibilidade em ajudar, esclarecer as minhas dúvidas e também a sua simpatia oferecida foram essenciais para a realização deste trabalho.

Ao Eng. Pedro Constantino, por me acompanhar continuamente, elucidar para vários assuntos relacionados com o trabalho e a empresa, assim como, prestar auxílio nas minhas dúvidas sempre com simpatia e disponibilidade.

Ao professor Mário Eusébio, pela sua disponibilidade incrível, onde sempre mostrou prontidão e eficácia em ajudar, com as várias reuniões ao longo do processo, onde esclarecia dúvidas e me indicava o melhor caminho quando me sentia mais perdida ou desmotivada.

Também a todos os engenheiros e técnicos de laboratório da empresa, Carlos, Hélder, Eduardo, Guida, Guido, Eduardo, João, André, Sofia e Filipe, pelo acolhimento que me proporcionaram, ajuda a explicar métodos e procedimentos, conselhos e animação.

Aos chefes de turno e operadores de produção, especialmente da G4, por me receberem bem, pela paciência e por me auxiliarem na recolha de amostras.

Todos contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho e melhoraram a minha passagem pela empresa neste período. Por isso, o meu muito obrigado.

Agradecer também à minha família e amigos por me apoiarem e proporcionarem momentos de conforto e esperança em momentos mais difíceis.

Resumo

A presente dissertação aborda o problema da formação de pó em fertilizantes granulados, que está fortemente associado ao caking e compromete a qualidade do produto, provocando perdas, contaminação ambiental, riscos para a saúde e insatisfação do cliente.

Inicialmente, validou-se um método de fluidização para quantificação de pó definindo-se as condições de ensaio de 0,5 MPa de pressão, 100 g de amostra e 10 minutos de duração.

Desenvolveu-se ainda uma escala de qualidade baseada na quantidade de pó presente em vários tipos de adubos produzidos pela SOPAC, onde valores superiores a 9 kg/ton indicam forte propensão para a formação de pó e risco de produto impróprio.

A aplicação do método na rotina de controlo de qualidade permitiu acompanhar a evolução do pó ao longo de um lote de produção industrial e a sua relação com outras características físicas dos fertilizantes. Verificou-se que o pó aumenta com a humidade e diminui com o aumento da dureza e da quantidade de revestimento antiaglomerante.

Por fim, foi realizado um planeamento experimental, onde o principal objetivo foi otimizar o processo e obter as doses de revestimento e de talco ótimas, que minimizam o caking e quantidade de pó. Foram testados quatro revestimentos distintos: Ryfert 14B, Fluidiram 6171, Freeflow 971 e Emulix 921 e obtiveram-se os respetivos modelos de regressão de superfície de resposta. Alguns modelos apresentaram baixa capacidade preditiva e revelaram diferentes fatores significativos consoante o revestimento utilizado. Os fatores que se destacaram foram a dose de revestimento e de talco, assim como, a interação entre as duas. A interação entre ambas, revelou-se determinante, já que uma combinação equilibrada melhora a qualidade do produto.

Este trabalho constitui um contributo relevante para a SOPAC, pois fornece ferramentas de controlo de qualidade e otimização de processo, com potencial de reduzir custos, aumentar a satisfação do cliente e minimizar impactos ambientais.

Palavras-chave: Fertilizantes; Pó; Caking; Fluidização; Revestimento; Método superfície de resposta; Validação de método.

Abstract

This dissertation addresses the problem of dust formation in granular fertilizers, a phenomenon that is strongly associated with caking and compromises product quality, causing losses, environmental contamination, health risks, and customer dissatisfaction.

Initially, a fluidization method for quantifying dust was validated, and the following testing conditions were established: 0.5 MPa pressure, 100 g sample, and 10 minutes duration.

A product quality scale was also developed based on the amount of dust present in various types of fertilizers produced by SOPAC, where products with values above 9 kg/ton show a strong tendency for dust formation and risk of being unsuitable.

The application of the method in routine quality control made it possible to monitor the evolution of dust throughout an industrial production batch and its relationship with other physical characteristics of the fertilizers. It was found that dust increases with moisture and decreases with higher hardness and the amount of anti-caking coating.

Finally, an experimental design was carried out, with the main objective of optimizing the process and obtaining the optimal coating and talc doses that minimize caking and dust quantity. Four different coatings were tested: Ryfert 14B, Fluidiram 6171, Freeflow 971, and Emulix 921, and the respective response surface regression models were obtained. Although some models showed low predictive capacity, the results revealed different significant factors depending on the coating used. However, the most relevant factors were the coating dose and talc dose, as well as their interaction. This interaction proved to be decisive, as a balanced combination of the two improves product quality.

This work constitutes a significant contribution to SOPAC by providing quality control and process optimization tools, with the potential to reduce costs, increase customer satisfaction, and minimize environmental impacts.

Keywords: Fertilizers; Dust; Caking; Fluidization; Coating; Response surface method; Method validation.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e motivação.....	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Estrutura.....	3
1.4	Apresentação da empresa.....	4
2	Contexto e estado de arte	5
2.1	Introdução aos fertilizantes.....	5
2.1.1	Tipos de fertilizantes.....	5
2.1.2	Tipos de nutrientes dos fertilizantes na agricultura.....	7
2.1.3	Propriedades físicas dos fertilizantes.....	9
2.1.4	Processo de produção de adubos granulados.....	11
2.2	Processo de granulação.....	16
2.2.1	Tecnologias de granulação.....	16
2.2.2	Fatores que influenciam a granulação.....	19
2.3	Formação de caking.....	21
2.3.1	Interação entre grânulos durante a aglomeração.....	22
2.3.2	Principais causas de caking.....	23
2.3.3	Soluções para o caking.....	24
2.4	Formação excessiva de pó.....	25
2.4.1	Caracterização das partículas finas.....	25
2.4.2	Causas da formação excessiva de pó.....	26
2.4.3	Problemas associados à formação de poeiras.....	27
2.4.4	Soluções para problemas relacionados com poeiras no ar.....	27

2.5	Aditivos para a proteção dos grânulos	28
2.5.1	Pós inertes	29
2.5.2	Revestimentos líquidos	29
2.6	Métodos de medição pó	32
2.6.1	Tambor rotativo e torre de despoeiramento	33
2.6.2	Leito em jorro	35
2.6.3	Leito de fluidizado	36
3	Materiais e métodos.....	39
3.1	Amostragem e preparação	39
3.2	Testes laboratoriais.....	41
3.3	Validação do método de quantificação de pó	48
3.3.1	Estudo da influência da pressão da corrente de ar	48
3.3.2	Estudo da influência da massa da amostra.....	49
3.3.3	Estudo do tempo de teste	49
3.4	Escala de pó.....	50
3.5	Aplicação do método na rotina de controlo de qualidade e análise de correlação entre variáveis.....	51
3.6	Desenho de experiências (DOE) e método da superfície de resposta.....	52
3.6.1	Introdução à metodologia de superfície de resposta.....	52
3.6.2	Aplicação experimental do DOE e método de superfície de resposta ao processo.....	54
4	Resultados e discussão	57
4.1	Validação do método de quantificação de pó	57
4.1.1	Estudo das variáveis operacionais	57
4.1.2	Análise da variabilidade e limitações do método.....	66
4.2	Escala de pó.....	69

4.3	Aplicação do método de quantificação de pó na rotina de controlo de qualidade e análise estatística	72
4.4	Análise do DoE e método superfície de resposta	77
4.4.1	Resultados observacionais.....	77
4.4.2	Produto com revestimento Ryfert 14B.....	78
4.4.3	Produto com revestimento Fluidiram, Freeflow 971 e Emulix 921	92
4.4.4	Aplicação das doses ideias obtidas a nível industrial	106
4.4.5	Avaliação de custos	108
4.4.6	Análise da viabilidade dos modelos e limitações do método	110
4.4.7	Análise da variabilidade ocorrida entre as doses planeadas e a quantidade de revestimento retido	111
5	Conclusões e propostas para o futuro	117
	Referências Bibliográficas	121
	Anexos I – Planeamento experimental.....	127

Índice de Figuras

Figura 2.1- Locais de recolha das amostras	12
Figura 2.2- Depósitos que armazenam os revestimentos líquidos	14
Figura 2.3- Tambor rotativo onde é aplicado o revestimento líquido e talco no produto	14
Figura 2.4- Processo de aplicação do talco.....	15
Figura 2.5- Sacos "big bag" que armazenam o produto	16
Figura 2.6- Mecanismos de coalescência e consolidação	18
Figura 2.7- Ciclo de formação dos grânulos	19
Figura 2.8- Comportamento das partículas de matéria-prima no leito em função da velocidade de rotação do granulador.	21
Figura 2.9- Exemplos práticos do fenómeno caking no armazenamento em tulha	22
Figura 2.10 - Estrutura do grânulo revestido com revestimento líquido e pó inerte.....	28
Figura 2.11- Comparação do produto sem revestimento e com revestimento quando exposto à luz UV	29
Figura 2.12- Estrutura da coluna de despoeiramento	34
Figura 2.13- Esquema de um leito de jorro	36
Figura 2.14- Estratificação típica observada num leito fluidizado	36
Figura 3.1- Locais onde foram retiradas amostras.....	39
Figura 3.2- Pó presente na superfície da tulha	40
Figura 3.3- Divisor de amostras.....	40
Figura 3.4- Equipamento SOXTEC 20250 AVANTI para determinação do teor antiaglomerante nas amostras.....	42
Figura 3.5- Dinamómetro utilizado para determinação da dureza.....	43
Figura 3.6- Unidade de aglomeração utilizada para determinar o índice de caking.....	44
Figura 3.7- Método de determinação do índice de caking	45
Figura 3.8- Equipamento utilizado no ensaio de quantificação de pó.....	45
Figura 3.9- Fluidização de uma amostra de produto	47
Figura 3.10- Filtros de membrana de fibra de vidro com pó retido durante o teste	47
Figura 3.11- Depósitos auxiliares de revestimentos	55
Figura 4.1- Curvas acumulativas de pó libertado em função do tempo para 100 g de amostra e três pressões distintas.	57

Figura 4.2- Curva acumulativa da quantidade de pó libertada em função do tempo para uma amostra de 10 g.....	58
Figura 4.3- Curvas acumulativas da libertação de pó em função do tempo a 0,5 Pa e 3 massas de amostra distintas: 100, 40 e 10 g.	59
Figura 4.4- Curva acumulativa do pó libertado em função do tempo para 5 repetições.....	61
Figura 4.5- Quantidade de pó acumulada em função do tempo considerando os 5 ensaios: fase 1 (≤ 10 min) e fase 2 (> 10 min).....	62
Figura 4.6- Pó libertado em função do tempo para os 5 ensaios realizados	64
Figura 4.7- Curva acumulativa de pó libertado em função do tempo para 5 repetições.	65
Figura 4.8- Distinção entre equações de regressão até e após os 10 min	65
Figura 4.9- Pó acumulado nas paredes da coluna	67
Figura 4.10- Produto com textura pegajosa	68
Figura 4.11- Partículas finas produzidas após abrasão das partículas devido ao tempo prolongado de teste.....	68
Figura 4.12- Histograma do pó libertado nos vários tipos de adubo.....	70
Figura 4.13- Pó libertado em função da humidade a 105 °C (%)	73
Figura 4.14- Pó libertado em função da quantidade de revestimento anticaking.....	74
Figura 4.15- Pó libertado em função da dureza média	75
Figura 4.16- Pó libertado nas várias amostras do mesmo lote de adubo.	76
Figura 4.17- Aderência dos grânulos à mão indicando material pegajoso	77
Figura 4.18- Amostras recolhidas.....	78
Figura 4.19- Comparação entre a dose de revestimento prevista e retida (Ryfert 14B).	78
Figura 4.20- Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados (Ryfert 14B)	81
Figura 4.21- Gráficos de diagnóstico de resíduos para a resposta pó.....	87
Figura 4.22-Resíduos em função da dose de revestimento e da dose de talco.	89
Figura 4.23- Gráficos de contorno (Ryfert 14B).....	90
Figura 4.24- Gráficos de superfície (Ryfert 14B).....	91
Figura 4.25- Gráfico identidade da dose de revestimento planeada vs. dose de revestimento retida	93
Figura 4.26- Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados (Fluidiram, Freeflow e Emulix)....	97
Figura 4.27- Gráficos de contorno e gráficos de superfície (Fluidiram, Freeflow e Emulix) .	105
Figura 4.28- Diagrama de Ishikawa para identificar as causas das discrepâncias encontradas entre a dose de revestimento planeada e efetivamente retida.....	112

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Exemplos de fertilizantes simples e complexos	6
Tabela 2.2- Exemplos de macronutrientes primários e secundários, micronutrientes e elementos não essenciais	7
Tabela 2.3- Valores de HRC de vários fertilizantes a 30 °C	9
Tabela 2.4- Limites das concentrações de PM _{2,5} e PM ₁₀ no ar definidos pela Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho.....	26
Tabela 2.5- Exemplos de tensioativos iónicos e não iónicos.....	30
Tabela 2.6- Exemplos de revestimentos antipó com suporte de água e proporção volumétrica de 1:1.....	32
Tabela 3.1- Dias e horários em que foram recolhidas as amostras	52
Tabela 4.1- Média de pó, desvio padrão e coeficiente de variação associados a cada tempo (min), sem considerar a acumulação de valores.	61
Tabela 4.2- Equações de regressão e respetivos coeficientes de determinação para as duas fases consideradas: fase 1 (≤ 10 min) e fase 2 (> 10 min).....	62
Tabela 4.3- Pó libertado em diferentes tipos de produto (Parte 1/2).....	69
Tabela 4.4- Média e desvio padrão amostral dos valores de pó	71
Tabela 4.5- Escala de pó para classificar o produto	72
Tabela 4.6- Resultados resultantes do controlo de qualidade da fábrica e teste de pó	73
Tabela 4.7- DoE realizado: fatores e respostas obtidas (Ryfert 14B).	79
Tabela 4.8- Valor-p obtido para cada termo considerando as respostas pó e caking. (Ryfert 14B)	80
Tabela 4.9- Coeficientes obtidos segundo as duas respostas: pó e caking (Ryfert 14B).	82
Tabela 4.10- Indicadores de qualidade das regressões segundo o modelo reduzido: caking e pó (Ryfert 14B)	84
Tabela 4.11- Otimização de fatores e respetivas respostas previstas segundo o modelo reduzido (Ryfert 14B).....	85
Tabela 4.12- Indicadores de qualidade das regressões segundo o modelo completo: caking e pó (Ryfert 14B)	86
Tabela 4.13- Otimização de fatores e respetivas respostas previstas segundo o modelo completo (Ryfert 14B)	86

Tabela 4.14- DoE e respectivas respostas considerando o revestimento Fluidiram 6171	94
Tabela 4.15- DoE e respectivas respostas considerando o revestimento Freeflow 971	95
Tabela 4.16- DoE e respectivas respostas considerando o revestimento Emulix 921	95
Tabela 4.17- Valores-p obtidos para cada um dos DoEs.....	96
Tabela 4.18- Coeficientes obtidos considerando os três modelos.....	99
Tabela 4.19- Equações da regressão de superfície de resposta considerando os três modelos.	101
Tabela 4.20- Indicadores de qualidade para os três modelos.....	101
Tabela 4.21- Otimização de resposta, pó (Fluidiram).....	102
Tabela 4.22- Otimização de resposta, pó (Freeflow).....	103
Tabela 4.23- Otimização de resposta, pó (Emulix 921).....	104
Tabela 4.24- Comportamento do pó considerando os três revestimentos analisados.....	106
Tabela 4.25- Soluções obtidas da otimização de resposta (Ryfert).	107
Tabela 4.26- Doses aplicadas industrialmente e resultados de índice de caking e revestimento retido.	107
Tabela 4.27- Quantidades de pó obtidas para as diferentes soluções.	107
Tabela 4.28- Estatísticas de produção até ao mês de agosto de 2025	109
Tabela 4.29- Comparação entre a dose de revestimento aplicada atualmente e a dose de revestimento otimizada obtida pelo modelo.....	109
Tabela 4.30- Preço do revestimento Ryfert.	109
Tabela 4.31- Comparação de custos entre a dose de revestimento aplicada atualmente e a dose otimizada	110

Lista de Siglas e Acrónimos

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

DAP – Fosfato Diamónio

DoE – Desenho de Experiências

HRC – Humidade Relativa Crítica

HR – Humidade Relativa do ar

MAP – Fosfato Monoamónico

NPK – Fertilizantes de Azoto (N), Fósforo (P) e Potássio (K)

PM – Partículas em Suspensão

PM₁₀ – Partículas em Suspensão com diâmetro $\leq 10 \mu\text{m}$

PM_{2,5} – Partículas em Suspensão com diâmetro $\leq 2,5 \mu\text{m}$

RSM – Metodologia de Superfície de Resposta

SOPAC – Sociedade Produtora de Adubos Compostos, S.A.

UE – União Europeia

1 Introdução

1.1 Enquadramento e motivação

Os fertilizantes são essenciais para a agricultura pois, conseguem responder à procura derivada do aumento exponencial da população mundial que representa um grande desafio para garantir a produção adequada de alimentos. [1, 2]

Os fertilizantes secos e granulares são amplamente utilizados, uma vez que, são mais baratos e fáceis de manusear. Porém, o seu uso levanta outros desafios, como a aglomeração de grânulos e a formação excessiva de poeira, que são problemas frequentes para as indústrias de fertilizantes. [3]

Os fertilizantes granulares tendem a ser higroscópicos, ou seja, absorvem humidade facilmente promovendo um fenómeno designado por caking que consiste na aglomeração de grânulos. Este fenómeno impede que o material flua facilmente, dificultando o seu manuseio, e pode tornar o produto inadequado para a aplicação no campo. [1, 4]

Este problema pode ocorrer tanto em adubos a granel como ensacados. Quando são armazenados a granel em armazéns durante um longo período estes ficam suscetíveis à aglomeração, por outro lado, os produtos ensacados, quando são armazenados em pilhas altas, sofrem uma pressão exercida pela própria pilha, aumentando a probabilidade de formar caking. [4-6]

Outro desafio associado a este tipo de fertilizantes é a formação excessiva de pó/poeiras que pode ter várias causas como: a sua fragmentação em partículas menores durante a sua produção, manuseio, transporte e aplicação; o desgaste mecânico proveniente das operações de carga e descarga; a adição excessiva de aditivo em pó; ou até mesmo as reações químicas que continuam a ocorrer mesmo depois do processo de produção. [1, 5]

Um dos pontos mais críticos deste fenómeno ocorre durante a carga e o transporte de material a granel. Quando é realizada a carga ocorre a libertação de partículas finas

proveniente do atrito gerado entre grânulos, como tal, este material ao ser exposto a ventos com elevadas velocidades dentro de camiões ou comboios, acaba por libertar bastante poeira. [4, 5]

A libertação excessiva de poeira para o ar traz problemas de segurança, saúde, impacto ambiental e prejuízos económicos, não só para os trabalhadores, mas também para os consumidores. [4, 7]

De modo a evitar os problemas descritos anteriormente, muitos tipos de fertilizantes, nomeadamente, os fertilizantes secos e granulados são tratados com: um agente de fluidez, que pode ser, por exemplo, talco, calcário, caulino, carbonato de cálcio e outras combinações; e um agente hidrofóbico líquido, como por exemplo, cera, parafina, óleos, tensioativos, entre outros. [1, 8]

Na SOPAC, um dos principais problemas associados ao caking e formação de pó excessiva em fertilizantes está associado às possíveis reclamações por parte dos clientes, devido à perda de qualidade do produto final.

De modo a controlar e minimizar este fenómeno é fundamental a existência de um método de quantificação de pó viável e representativo da realidade do processo produtivo.

Atualmente, a SOPAC possui um método laboratorial baseado em um teste de fluidização, que foi desenvolvido internamente para quantificar o pó presente numa amostra de adubo. No entanto, este método não foi ainda implementado como teste de controlo de qualidade, uma vez que, é necessário que o mesmo seja validado quanto à sua repetibilidade, sensibilidade e robustez, para assegurar que os resultados são consistentes, comparáveis e úteis na tomada de decisões.

1.2 Objetivos

O principal objetivo desta tese é o estudo da influência do índice de caking e quantidade de pó presente em vários tipos de adubo, e a forma como os mesmos afetam a qualidade final do produto.

Neste contexto, o presente trabalho centra-se nos seguintes objetivos:

- Validação do método de fluidização para a quantificação de pó presente numa amostra de adubo, abordando a influência de variáveis operacionais, tais como, pressão da corrente de ar, massa da amostra e tempo de ensaio;

- Fornecer uma base sólida para a padronização do método dentro da empresa, identificando limitações e propondo recomendações práticas;
- Criação de uma escala de classificação da qualidade do adubo, tendo em conta, quantidade de pó presente, de modo, a qua a mesma possa ser aplicada em contexto industrial;
- Realização de um planeamento de desenho de experiências cujas variáveis em análise são a dose de revestimento e a dose de talco, de modo, a determinar a combinação ótima de ambos que minimiza o pó e o caking (otimização do processo) associado ao adubo pelo método de superfície de resposta.

1.3 Estrutura

Esta tese encontra-se estruturada em cinco capítulos:

- **Capítulo 1 - Introdução:** Onde é apresentado o enquadramento e motivação do tema da tese, assim como, os seus objetivos e a estrutura do documento.

- **Capítulo 2 - Contexto e estado de arte:** Aborda-se a definição de fertilizantes, a classificação dos mesmos, as suas características físicas e os principais problemas relacionados com a perda de qualidade do produto e técnicas de solução dos mesmos.

- **Capítulo 3 - Materiais e métodos:** Descreve a metodologia experimental utilizada e as condições em que os ensaios foram realizados. A primeira parte aborda o teste de fluidização utilizado para quantificar o pó presente numa amostra e a sua aplicação no contexto de controlo de qualidade e a segunda parte foca-se na utilização do método de superfície de resposta para otimização do processo de produção de adubos granulados.

- **Capítulo 4 - Resultados e discussão:** São analisados e discutidos os resultados referentes: à validação do método de quantificação de pó; à análise da quantidade de pó presente em diferentes adubos já produzidos pela fábrica, de modo, a determinar uma escala de classificação do produto baseada na quantidade de pó presente no mesmo; ao desenho de experiências projetado para encontrar um modelo que consiga prever a quantidade de pó e de caking a partir do método de superfície de resposta, assim como, otimizar os fatores em estudo (dose de revestimento e dose de talco) e realizar a avaliação dos custos.

- **Capítulo 5 - Conclusões e propostas para o futuro:** Contém as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões de desenvolvimentos futuros.

1.4 Apresentação da empresa

A SOPAC – Sociedade Produtora de Adubos Compostos, S.A. é uma unidade industrial localizada na zona industrial da Mitrena, Setúbal, dedicada à produção de adubos químicos ou minerais e de compostos azotados.

A empresa está associada ao grupo ADP Fertilizantes, integrada no grupo Fertiberia, e garante a produção de adubos clássicos e específicos para a nutrição de culturas, sendo uma indústria essencial no setor em que está inserida.

A empresa produz tanto fertilizantes sólidos granulares como líquidos, sendo que o seu principal foco está na produção de fertilizantes de azoto, fósforo e potássio, também designados fertilizantes NPK. [9, 10]

Os fertilizantes granulados podem ser transportados a granel ou em sacos “big bags”, por via rodoviária ou ferroviária não só para a Europa, mas também para outros continentes.

A empresa possui um laboratório de controlo de qualidade que funciona 24 horas por dia, para assegurar que os fertilizantes produzidos possuem a qualidade desejada. E em caso de alguma observação atípica nos resultados, os operadores da fábrica são avisados, de modo, a efetuar as alterações no processo e corrigir algum erro que possa estar a afetar o processo.

O laboratório inserido na empresa apresenta diversos métodos acreditados pelo IPAC - Instituto Português de Acreditação, nomeadamente: determinação de azoto nítrico e amoniacal, determinação de azoto total, determinação de azoto ureico, determinação de fósforo solúvel em ácidos minerais, determinação de fósforo solúvel em água, determinação de fósforo solúvel em citrato de amónio neutro, determinação de fósforo solúvel unicamente em ácidos minerais e determinação de potássio solúvel em água. [11]

Para além destes métodos, ainda são realizados testes físicos ao produto como: determinação da quantidade de revestimento anticaking, análise granulométrica, índice de caking, densidade aparente e dureza média dos grânulos.

A SOPAC possui duas unidades de produção independentes designadas por G2 e G4 e três armazéns para armazenamento do produto. Esses armazéns são constituídos por várias tulas com a identificação do respetivo produto.

A ADP Fertilizantes (empresa associada) comercializa vários produtos, como por exemplo: Amicote Corbigran C-Vida, Orbigran C-Vida, Nergetic P24 Zimactiv ou Master 18 Cv (0-20-17). [12]

2 Contexto e estado de arte

2.1 Introdução aos fertilizantes

O crescimento saudável das plantas depende da disponibilidade adequada de nutrientes essenciais no solo, no entanto, este nem sempre consegue disponibilizar de forma natural as quantidades necessárias desses nutrientes para atender às necessidades das culturas, tornando-se indispensável o uso de fertilizantes que proporcionam maiores rendimentos das culturas e promovem a fertilidade do solo. [13, 14]

2.1.1 Tipos de fertilizantes

Os fertilizantes podem ser classificados com base na sua origem, composição nutricional e forma física:

2.1.1.1 Com base na origem

Relativamente à sua origem, podem ser classificados em inorgânicos (ou minerais) ou orgânicos. Os fertilizantes inorgânicos são substâncias cujos nutrientes estão presentes em forma de sais inorgânicos obtidos a partir de processos de transformações físico-químicas industriais. Em contrapartida, os fertilizantes orgânicos têm origem vegetal e/ou animal, são ricos em carbono e fornecem nutrientes às plantas de forma mais gradual, promovendo a melhoria das propriedades do solo. [15, 16]

2.1.1.2 Com base na composição nutricional

Em relação à sua composição de macronutrientes essenciais, os fertilizantes podem ser categorizados segundo o número de macronutrientes primários que fornecem em fertilizantes simples, complexos e mistos. [6, 15]

Fertilizantes simples/elementares

Os fertilizantes simples/elementares apenas fornecem um nutriente essencial às plantas e são utilizados quando se pretende corrigir a carência específica de um único nutriente. [15]

Os fertilizantes simples podem ser distinguidos em azotados, fosfatos e potássicos:

- Azotados: a ureia, o nitrato de amónio e o sulfato de amónio;
- Fosfatados: o superfosfato simples, o superfosfato triplo e o fosfato natural;
- Potássicos: o cloreto de potássio, o sulfato de potássio e o nitrato de potássio.

Fertilizantes compostos/complexos

Os fertilizantes complexos/compostos contêm dois ou mais nutrientes primários combinados quimicamente e são obtidos por processos industriais como a granulação. [15]

Os fertilizantes NPK, que reúnem numa única formulação os três nutrientes primários essenciais (azoto, fósforo e potássio), são considerados fertilizantes compostos. A sua versatilidade, permite ajustar as proporções de N, P e K em função das necessidades nutricionais das culturas e das características do solo. [14, 1]

A tabela 2.1 mostra exemplos de fertilizantes simples e complexos. [14, 15]

Tabela 2.1- Exemplos de fertilizantes simples e complexos

Fertilizantes simples	Fertilizantes complexos
Ureia	Fosfato de diamónio (DAP)
Sulfato de amónio	Nitrofosfatos
Cloreto de potássio	Fosfato monoamónico (MAP)
Sulfato de potássio	Fertilizantes NPK

Fertilizantes mistos

E por fim, os fertilizantes mistos são obtidos pela combinação mecânica ou manual de dois ou mais fertilizantes simples, sem ocorrer reação química, sendo capazes de fornecer múltiplos macronutrientes primários. O rendimento dos fertilizantes mistos no solo depende da uniformidade da distribuição dos nutrientes, da compatibilidade entre componentes e da uniformidade granulométrica das partículas que foram misturadas. [15]

2.1.1.3 Com base na forma física

Os fertilizantes também podem ser classificados com base no seu estado físico: fertilizantes sólidos e fertilizantes líquidos. Os fertilizantes sólidos apresentam-se em diferentes formas físicas, tais como: pó, cristalina, grânulos, supergranulados e briquetes. Por sua vez, os fertilizantes líquidos são aplicados por fertirrigação ou pulverização foliar. [15]

2.1.2 Tipos de nutrientes dos fertilizantes na agricultura

Os fertilizantes fornecem de forma eficiente os nutrientes essenciais, no entanto, a sua aplicação tem de ser cuidada, uma vez que, o uso excessivo e inadequado dos mesmos pode prejudicar o solo e aumentar poluição ambiental. [16]

Os elementos minerais constituintes dos fertilizantes são divididos em dois grupos: os macronutrientes e os micronutrientes. Os macronutrientes podem ainda ser classificados em primários/principais e secundários, onde os primários são absorvidos em maiores quantidades pelas plantas do que os secundários. Por outro lado, os micronutrientes são absorvidos em menos quantidades que os macronutrientes. Existem também elementos que, embora não sejam essenciais, trazem benefícios no desenvolvimento das plantas. [17]

Importa salientar que esta classificação não estabelece uma hierarquia de importância entre os nutrientes, mas sim reflete as diferentes quantidades em que são requeridos pelas plantas. [18]

Na Tabela 2.2 são apresentados exemplos de nutrientes pertencentes a cada uma das categorias estabelecidas. [15, 17]

Tabela 2.2- Exemplos de macronutrientes primários e secundários, micronutrientes e elementos não essenciais

Macronutrientes primários/principais	Macronutrientes secundários	Micronutrientes	Elementos não essenciais
Azoto, fósforo e potássio.	Cálcio, magnésio e enxofre.	Boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdénio e zinco.	Sódio, silício e cobalto.

2.1.2.1 Funções dos macronutrientes principais

Azoto

O azoto está presente nos aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos e na molécula da clorofila, essencial no processo da fotossíntese. Este promove o crescimento vegetativo rápido, uma coloração verde às folhas, estimula a formação de tecidos novos e ainda, aumenta a produção de biomassa.

As raízes absorvem o azoto em forma inorgânica, nitrato e amónia, sendo que o nitrato é reduzido para amina e convertido em compostos orgânicos.

Por outro lado, a carência do mesmo compromete a atividade fotossintética e o desenvolvimento vegetativo das plantas. As folhas começam a perder a coloração verde, começam a atingir uma tonalidade mais amarelada e o seu crescimento fica comprometido. [16, 18]

Fósforo

O fósforo intervém em processos metabólicos fundamentais, nomeadamente na transferência e armazenamento de energia através do ATP, na formação de ácidos nucleicos (DNA e RNA), na divisão celular e na síntese de proteínas.

Este elemento possui um papel crucial nas fases iniciais do desenvolvimento pois, promove a formação e crescimento do sistema radicular (raízes da planta) e origina uma floração e frutificação mais precoce. A sua ausência manifesta-se por um crescimento lento, menor desenvolvimento radicular e escurecimento das folhas, que podem adotar cores arroxeadas. [16, 18]

Potássio

O potássio está envolvido na regulação e abertura dos estomas que são pequenas estruturas microscópicas localizadas principalmente na epiderme inferior das folhas e que possuem uma função essencial na troca gasosa entre a planta e a atmosfera, nomeadamente na fotossíntese e na transpiração da planta.

Além disso, este nutriente favorece o equilíbrio hídrico e osmótico das células, participa na ativação de enzimas e na síntese e transporte de açúcares, melhora a resistência a pragas, doenças e fatores de stress abiótico, como seca e temperaturas baixas. Contribui ainda, para a melhoria da qualidade dos frutos e sementes, nomeadamente, na sua textura, coloração e valor nutricional. A deficiência em potássio impacta negativamente a resistência dos caules, tornando-os mais frágeis e a morte dos tecidos localizados nas margens das folhas. [16, 18]

2.1.3 Propriedades físicas dos fertilizantes

Os principais parâmetros utilizados para a caracterização física dos produtos são os seguintes:

2.1.3.1 Higroscopicidade e Humidade relativa crítica

A humidade relativa crítica (HRC) consiste no valor da humidade relativa do ar acima do qual o fertilizante absorve vapor de água atmosférico. Cada composto apresenta um valor de HRC específico, que representa o limite máximo de humidade a que o produto pode estar exposto sem absorver água do ambiente. Assim, fertilizantes com alta higroscopicidade, possuem valores baixos de HRC e vice-versa. [15, 19, 20]

Quando a humidade relativa do ar ultrapassa o valor de HRC de um determinado produto, ocorre a absorção de vapor de água atmosférico pelos grânulos, promovendo a formação de uma camada líquida muito fina de solução aquosa na sua superfície. Esta película de água favorece a dissolução parcial dos sais presentes e a recristalização nos pontos de contacto entre partículas adjacentes, formando pontes sólidas que aglomeram os grânulos. [21]

Produtos que possuem uma HRC mais baixa, são mais suscetíveis à formação de caking, enquanto os que têm valores de HRC mais elevados apresentam maior resistência à absorção de humidade e, conseqüentemente, menor tendência à formação de aglomerados.

No caso das misturas, a determinação da HRC é realizada por um ensaio de verificação de compatibilidade, uma vez que determinadas combinações de matérias-primas podem apresentar valores de HRC inferiores aos dos componentes isolados.

A tabela 2.3 apresenta os valores de HRC de diferentes adubos a 30 °C. [15]

Tabela 2.3- Valores de HRC de vários fertilizantes a 30 °C

Fertilizantes	HRC a 30 °C (%)
Ureia granulada	70–75
Sulfato de amónio	70–75
Nitrato de amónio	60–65
DAP	70–75
MAP	70–80
Cloreto de potássio	70–80
Sulfato de potássio	80–85

2.1.3.2 Tendência de aglomeração (caking)

A tendência de agregação consiste na propensão de um fertilizante a aglomerar-se, tanto durante o armazenamento a granel como em sacos. Este fator é influenciado por vários fatores, nomeadamente, teor de humidade, tamanho das partículas, dureza das partículas, presença de aditivos, temperatura de armazenamento, pressão de armazenamento, tempo de armazenamento e a composição do material. O fenómeno caking será abordado mais adiante neste trabalho de forma mais detalhada. [6, 15]

2.1.3.3 Granulometria das partículas

O tamanho das partículas de produtos de fertilizantes é definido como as faixas de diâmetro das partículas do material. Este parâmetro influencia as técnicas de granulação, bem como as propriedades de armazenamento, manuseio e mistura. [15]

2.1.3.4 Dureza dos grânulos

A dureza dos grânulos é caracterizada pela força de compressão que mede a resistência dos grânulos à deformação ou fratura sob pressão e é utilizada para estimar os limites de pressão aplicados no armazenamento em sacos e a granel. Este fator é influenciado por diversos fatores, incluindo a composição química, o método de produção, a porosidade e forma da partícula e o teor de humidade.

Uma partícula de fertilizante durante todo o processo de produção até chegar ao consumidor final pode ser submetida a tensões mecânicas estáticas e/ou dinâmicas. A tensão estática resulta de pressões exercidas sobre as partículas na parte inferior de uma pilha ou montagem de sacos. A tensão dinâmica, por sua vez, resulta da abrasão (criação de poeiras e finos) ou fracturação de partículas devido ao contato entre partículas e entre partículas e equipamentos durante o manuseio. [15, 20]

2.1.3.5 Formação de poeiras

A poeira excessiva pode resultar em perdas significativas de produto, problemas ambientais e problemas de saúde aos operadores. É importante monitorar e controlar a formação de poeira para garantir a segurança dos trabalhadores e minimizar impactos negativos no meio ambiente. [3, 7, 15]

2.1.4 Processo de produção de adubos granulados

O processo de produção de fertilizantes pode ser dividido em diversas operações unitárias que estão interligadas. O processo de produção abordado neste capítulo, tem como base um documento interno da empresa.

2.1.4.1 Armazenamento

O processo de produção de fertilizantes começa com o armazenamento das matérias-primas, que podem estar no estado sólido ou líquido. As matérias-primas sólidas, tais como, fosfatos, sais potássicos e sulfatos ficam em silos, de modo, a preservar as suas propriedades físico-químicas. Por outro lado, as matérias-primas líquidas, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, soluções de nitrato de amônio e amoníaco, são mantidas em depósitos, de modo a assegurar a estabilidade das substâncias.

2.1.4.2 Alimentação ao processo

Nesta etapa, as proporções exatas de cada matéria-prima sólida são ajustadas por balanças de dosagem, de acordo com a formulação de cada fertilizante. O transporte das matérias-primas sólidas, desde o armazenamento e dosagem até ao granulador, é realizado através de transportadores helicoidais, também designados por sem-fim, e de correias transportadoras.

2.1.4.3 Mistura e granulação

A mistura e granulação ocorrem num tambor rotativo, onde as matérias-primas sólidas são combinadas com as matérias-primas líquidas. Durante este processo, ocorrem fenómenos de nucleação, coalescência e consolidação, que no final resulta na formação dos grânulos. Esta etapa é essencial para assegurar a qualidade física do produto, nomeadamente a resistência mecânica e a homogeneidade de distribuição dos nutrientes. [2]

A figura 2.1 mostra o granulador presente na fábrica, assim como os grânulos que se formam com diferentes dimensões.

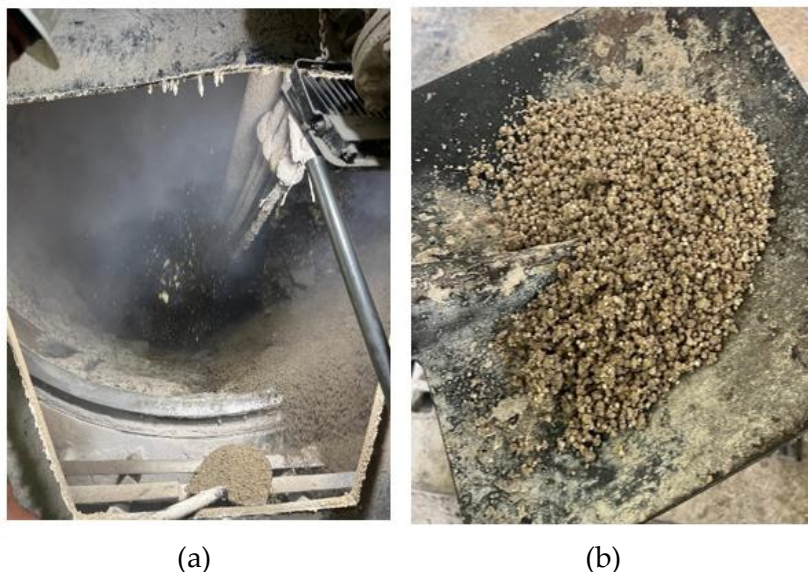


Figura 2.1- Locais de recolha das amostras: a) Granulador; b) Grânulos com diferentes dimensões provenientes do granulador

2.1.4.4 Secagem

Após a granulação, os grânulos possuem um teor de humidade que afeta negativamente a sua estabilidade física e química. Como tal, estes são encaminhados para um secador rotativo, onde a humidade é reduzida até níveis compatíveis com a cristalização dos sais e aumento da resistência mecânica.

O secador rotativo está equipado com um queimador a gás natural que fornece energia térmica necessária para aquecer o ar que circula no interior do tambor rotativo, promovendo a evaporação da água dos grânulos.

2.1.4.5 Separação granulométrica

Os grânulos passam por uma separação baseada na sua granulometria através de crivos, que separam as partículas em três frações: finos, grânulos conformes e grânulos grossos. As frações de finos e grossos são consideradas fora de especificação e são reciclados internamente.

Após o processo de secagem, o material segue para o crivo de grossos, onde as partículas com diâmetro superior a 5 mm são separadas do restante produto. Estas partículas são produto rejeitado e não seguem para o produto final, sendo encaminhados para um circuito de moagem. Os moinhos reduzem o tamanho das partículas, de modo a poderem ser reincorporadas novamente no processo, onde a granulometria do material moído tem de ser compatível com a fração de alimentação do granulador.

Após a moagem, o material é transportado novamente para o granulador, onde se mistura com o restante produto em formação.

Relativamente à fração de finos, esta é separada no crivo de finos e transportada diretamente de volta para o granulador sem necessidade de moagem.

2.1.4.6 Arrefecimento em leito fluidizado

Após a separação nos crivos, o produto conforme segue para um leito fluidizado cuja sua função é promover o arrefecimento dos grânulos. Neste processo, um fluxo de ar ambiente é injetado pela base do leito através de ventiladores que garantem um caudal e uma pressão adequados para um regime de fluidização estável que promova a suspensão das partículas sólidas e permitindo uma eficiente troca térmica.

Esta operação é fundamental, uma vez que, após a secagem os grânulos apresentam temperaturas elevadas, que podem comprometer a integridade física do produto e a eficácia dos aditivos aplicados nas etapas seguintes, como agentes anticaking, antipó e corantes.

De seguida, o ar que atravessa o leito, carregado de partículas finas, é conduzido para uma etapa de separação ciclónica, onde os ciclones removem o pó suspenso. Esta remoção é fundamental para minimizar as emissões de partículas para a atmosfera. O material sólido vindo dos ciclones é reaproveitado e reciclado para o granulador, permitindo uma redução das perdas.

2.1.4.7 Crivo final

O crivo final é responsável por uma segunda separação dos grânulos realizada antes da aplicação dos aditivos. Esta etapa separa os grânulos com base no seu tamanho, assegurando que apenas as partículas dentro das especificações sigam para a próxima etapa.

Nesta crivagem, as partículas com diâmetro inferior a 3 mm, são consideradas produto não conforme e são também recicladas para o processo novamente, onde são encaminhadas para o granulador. O objetivo desta operação é assegurar a uniformidade e qualidade do produto final, permitindo que o revestimento seja aplicado de forma homogênea e eficaz, o que é fundamental para melhorar as propriedades físicas do produto.

2.1.4.8 Aplicação de revestimento e talco

Os grânulos conformes são transportados para o tambor de revestimento rotativo, onde são aplicados aditivos com funções específicos, tais como, aditivos anticaking e antipó e corantes. Estes aditivos têm como objetivo melhorar a fluidez do produto, impedir a

aglomeração/caking, reduzir a formação de poeiras e prolongar a estabilidade física e química do fertilizante durante o armazenamento e transporte.

Os aditivos líquidos são incorporados aos grânulos através de um sistema de pulverização que permite a aplicação uniforme e controlada destes componentes sobre a superfície do produto. Assim, os aditivos líquidos são dispersos em gotículas finas sobre os grânulos em movimento, de modo a promover uma cobertura homogênea.

A uniformidade da aplicação é essencial para conferir propriedades específicas ao fertilizante, como maior resistência à humidade, libertação controlada de nutrientes e proteção contra aglomeração.

A figura 2.2 mostra os depósitos na fábrica que armazenam o revestimento líquido, um contém Ryfert 14B, enquanto o outro contém Fluidiram 6171.



Figura 2.2- Depósitos que armazenam os revestimentos líquidos

Os aditivos, revestimento líquido ou talco, são aplicados dentro de um tambor rotativo (figura 2.3), sendo que a dose a aplicar depende do produto que está a ser produzido.



Figura 2.3- Tambor rotativo onde é aplicado o revestimento líquido e talco no produto

O processo de aplicação do talco no tambor rotativo inicia-se com o transporte do mesmo em grandes sacos industriais, que são manuseados através de um equipamento de elevação. O “big bag” é posicionado de forma a permitir uma descarga do talco sobre a entrada do tambor rotativo. À medida que o talco é libertado, a rotação constante do tambor assegura a distribuição sobre a superfície do produto. A figura 2.4 mostra como é feita a aplicação de talco na G4.

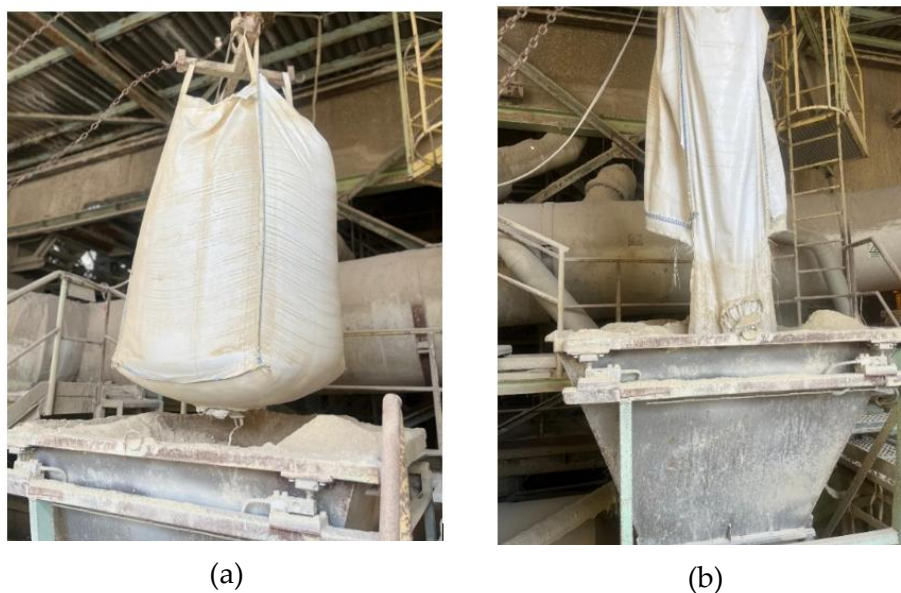


Figura 2.4- Processo de aplicação do talco: a) Elevação do saco "big bag"; b) Descarga do saco.

2.1.4.9 Armazenamento final e expedição

Por fim, o produto final é conduzido para as tulhas de armazenamento antes da expedição. O produto pode ser acondicionado e exportado a granel ou em sacos “big bags” (figura 2.5).



Figura 2.5- Sacos "big bag" que armazenam o produto

2.2 Processo de granulação

A granulação consiste na formação, cristalização e coesão de um ou mais materiais, com o intuito de produzir grânulos de diâmetro uniforme e com características físicas que não comprometam a qualidade do produto.

O resultado de todos os processos físico-mecânicos é o aumento do tamanho das partículas, através de ligações físico-químicas, físico-mecânicas, forças capilares, forças entre partículas sólidas (forças de Van der Waals e forças eletroestáticas). Assim, as partículas pequenas são convertidas em grandes aglomerados designados de grânulos. [22-24]

Os grânulos ideais possuem as seguintes características:

- Forma esférica;
- Tamanho uniforme das partículas;
- Humidade e dureza equilibradas. [25]

Existem diversas variações do processo de granulação, que dependem da natureza das matérias-primas e das características pretendidas para o produto final. [23]

2.2.1 Tecnologias de granulação

A granulação pode ser feita por via húmida ou por via seca, sendo que existe uma grande variedade de tecnologias de granulação, tais como: granulação seca ativada por humidade, granulação seca por compactação; granulação por adesão térmica, granulação por fusão/termoplástica, granulação em leito fluidizado, granulação com ligante em espuma, granulação a vapor e outras mais. [2, 23, 25]

2.2.1.1 Granulação por via seca

A granulação via seca, permite a consolidação dos fertilizantes recorrendo apenas à pressão mecânica, sem necessidade de adicionar líquidos. Como tal, não é necessário o recurso a secadores, o que consequentemente reduz o consumo energético. [2]

2.2.1.2 Granulação por via húmida

Na granulação por via húmida, ocorre a adsorção da solução aglutinante à superfície das partículas, nomeadamente nos pontos de contacto entre as partículas. As partículas encontram-se em constante movimento, sendo que a solução aglutinante promove a agregação das partículas a partir de forças capilares. Este tipo de granulação pode ocorrer. Por exemplo, em granuladores rotativos. [22]

Para transformação do pó das matérias-primas em grânulos ocorrem diferentes ligações em diferentes estágios que podem ser divididos em:

- Nucleação;
- Coalescência;
- Consolidação. [22, 23, 25]

Nucleação

Quando ainda não existe fase líquida ou existe uma quantidade muito baixa, as forças que dominam a interação entre as partículas são as forças de atração Van der Waals e forças eletrostáticas. As partículas começam a juntar-se formando pequenos núcleos, que são pequenos grânulos iniciais. [17, 23]

Coalescência

Quando são adicionadas as matérias-primas líquidas, o mecanismo de ligação altera-se, de modo, a aumentar a resistência do grânulo. Numa fase inicial, quando a fase líquida é baixa, o objetivo principal da mesma é formação de uma camada superficial que aumenta as forças Van der Waals. À medida que mais líquido é adicionado ao processo ocorrem vários estágios subsequentes: pendular, funicular, capilar e gota (figura 2.6). Assim, os fatores que controlam o crescimento das partículas é a quantidade de fase líquida que atua como agente ligante e o grau de saturação do grânulo. [17, 23, 26]

Consolidação

A saturação corresponde ao preenchimento dos poros pelo ligante, formando “pontes” líquidas que unem as partículas. Conforme é adicionado mais ligante, os aglomerados

consolidam, a porosidade diminui e as partículas ficam mais próximas até atingir o estado de consolidação. No entanto, quando a saturação se aproxima do seu valor máximo, o excesso de ligante provoca a suspensão das partículas na fase líquida provocando a formação de uma pasta de aglomerados com excesso de líquido. [17, 23]

A figura 2.6 mostra os mecanismos de coalescência (preenchimento dos poros por adição de um agente ligante e consolidação (redução dos poros entre partículas):

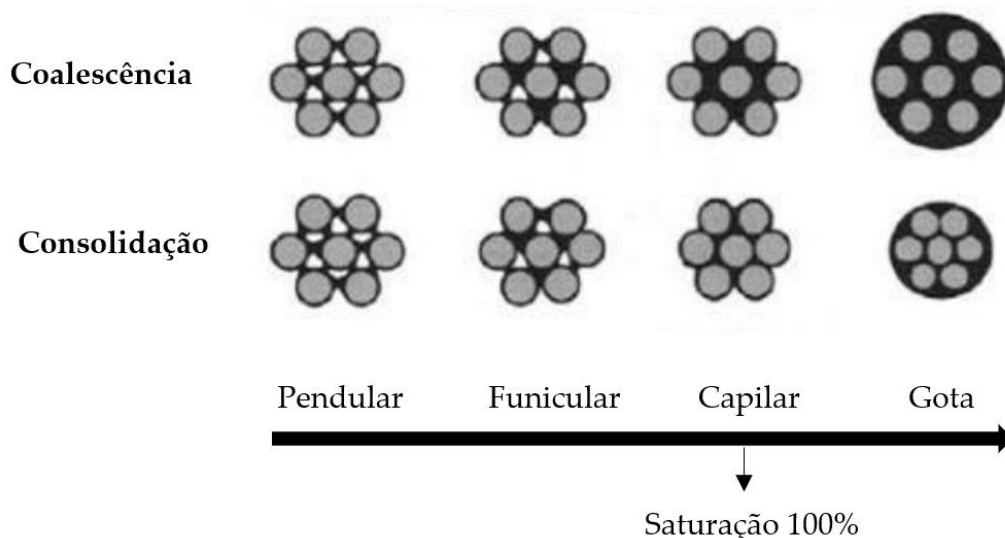


Figura 2.6- Mecanismos de coalescência e consolidação. Adaptado de [17, 23]

No processo de granulação ocorrem fenômenos de atrito, erosão, abrasão e quebra, isto é, existem mecanismos de moagem, onde os grânulos maiores tendem a moer os menores, posteriormente, o material fino resultante era depositado sobre os grânulos maiores.

Estes mecanismos melhoram a homogeneidade dos grânulos, assim como, a sua dureza, promovendo a consolidação dos mesmos. Quando o grânulo já se encontra consolidado observa-se a redução da quebra. [17, 27]

A figura 2.7 mostra o ciclo de formação dos grânulos.

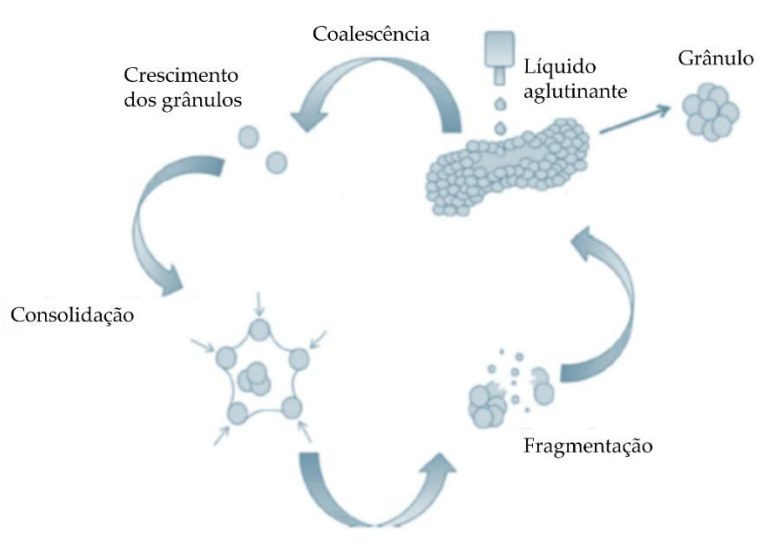


Figura 2.7- Ciclo de formação dos grânulos. Adaptado de [27]

2.2.2 Fatores que influenciam a granulação

Os fatores principais que podem influenciar o processo de granulação são:

- Características físicas da matéria-prima (solubilidade, tamanho, temperatura, teor de umidade, pH, entre outras);
- Propriedades do líquido ligante;
- Características do processo de granulação (temperatura, taxa de reciclo, pH, vazão de ar no tambor, velocidade e carga do tambor, entre outras). [17, 23, 24, 26]

Teor de umidade das matérias-primas

Este parâmetro é considerado o mais determinante para a eficiência do processo de granulação, sendo que apenas um intervalo muito reduzido de teores de umidade nas misturas iniciais é capaz de proporcionar uma boa qualidade ao produto.

Quando o material apresenta umidade em excesso, a tendência é de se formarem grânulos de grandes dimensões e frágeis. Em contrapartida, quando há déficit de umidade, o material começa a aderir às paredes internas do tambor, o que prejudica o movimento do mesmo. [23]

Tamanho das partículas

Deve ocorrer um equilíbrio adequado entre partículas grandes, médias e finas, caracterizado, de modo a proporcionar um crescimento estável dos grânulos. Além disso, partículas coesas tendem a formar grânulos com maior eficiência do que formulações com partículas moles ou frágeis. As partículas grandes e as partículas pequenas nas matérias-primas têm mais facilidade em se aglomerarem do que duas partículas pequenas. [17, 23]

Viscosidade e tensão superficial do fluído ligante

O aumento da viscosidade do fluído ligante proporciona grãos mais duros, com dificuldade em se partirem, e para além disso, provoca também o aumento do diâmetro médio das partículas. Existe uma viscosidade mínima requerida para formar grânulos, que depende do tamanho das partículas iniciais, onde quanto maior o tamanho dessas partículas maior a viscosidade do ligante requerida.

Por outro lado, a tensão superficial dos líquidos faz com que quando duas partículas de superfície molhada entrem em contacto entre si, se unam e formem um filme de moléculas que as torna unidas fortemente, e proporcionando aos grânulos alguma plasticidade e maior dificuldade a se fragmentarem. Deste modo, existe também uma tensão superficial do ligante mínima e necessária para formar grânulos a partir de um determinado tamanho inicial de partículas iniciais. Quanto menor for o valor da tensão superficial, menor será a resistência dinâmica dos grânulos e maior será a porosidade. [17]

Velocidade de rotação

A velocidade de rotação do granulador influencia diretamente o movimento do material dentro do leito do granulador rotativo. Uma velocidade de rotação adequada permite que o material se movimente de forma correta. As partículas interagem umas sobre as outras, proporcionando um contacto correto entre as mesmas que potencializa a eficiência de granulação.

As faixas de velocidade adequadas não são definidas e dependem da natureza das próprias matérias-primas, assim como, da humidade. No entanto, considera-se que a velocidade ideal é cerca de 35-40% da velocidade crítica (menor velocidade de rotação na qual o material fica colado às paredes do equipamento). [17]

A velocidade crítica é calculada tendo em conta o Número de Froude (Fr , adimensional). Quando este é igual a 1, significa que se atingiu a velocidade crítica. Assim, como $Fr =$

$\frac{Nc^2 \times D}{g}$ quando $Fr = 1$, tem-se que a velocidade crítica pode ser calculada segunda a seguinte equação: [17]

$$Nc = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad (2.1)$$

Onde Nc é a velocidade crítica (rpm) e D o diâmetro do tambor (m).

A figura 2.8 mostra o comportamento do material no leito dentro do granulador, considerando três velocidades de rotação (N) distintas.

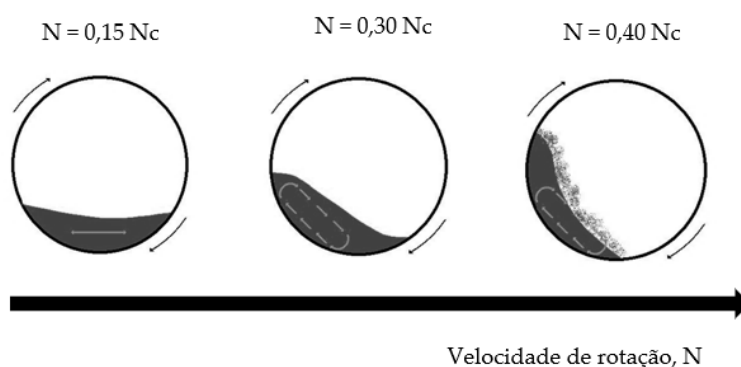


Figura 2.8- Comportamento das partículas de matéria-prima no leito em função da velocidade de rotação do granulador, onde Nc é a velocidade crítica. Adaptado de [23]

2.3 Formação de caking

O fabricante tem como obrigação garantir um produto final com qualidade ao seu consumidor, não só a nível nutricional, mas também possuir características físicas que não comprometam a sua qualidade. [28]

O tempo de armazenamento dos fertilizantes varia e os fabricantes durante esse período precisam de garantir que o produto mantenha a sua fluidez, isto é, não ocorra a agregação dos grânulos de adubo, fenómeno designado por caking. [6, 19, 29]

A figura 2.9 mostra exemplos de práticos de caking presentes na SOPAC.



Figura 2.9- Exemplos práticos do fenómeno caking no armazenamento em tulha

2.3.1 Interação entre grânulos durante a aglomeração

A agregação dos grânulos é causada pela formação de pontos de contacto entre as partículas, nomeadamente, através da formação de ligações cristalinas ou pontes líquidas móveis entre os grânulos. Estes pontos de contacto são distinguidos em três tipos: contactos de fase, contactos adesivos e contactos líquidos.

2.3.1.1 Contactos de fase

Os contactos de fase caracterizam-se por pontes de sal (cristalinas) que estabelecem contacto entre as partículas de fertilizante e é considerado o tipo de agregação mais problemática.

Este tipo de agregação é desenvolvido durante o armazenamento e resulta de reações químicas internas, processos de dissolução/recristalização e/ou efeitos térmicos. As pontes de sal caracterizam-se pela formação de ligações iónicas e ligações de hidrogénio entre grânulos devido a períodos de armazenamento elevados. [13, 21, 30]

2.3.1.2 Contactos adesivos

Contactos adesivos são o resultado da interação molecular entre as superfícies de contacto provocadas pelas forças de atração Van der Waals (forças fracas), resultando na adesão capilar. Este tipo de contato é influenciado pela plasticidade das partículas, e também pela

pressão exercida sobre o fertilizante quando este está empilhado em sacos ou acumulado a granel. [13, 21, 30]

2.3.1.3 Contactos líquidos

Contactos líquidos são formados devido à elevada humificação do produto, que desencadeia a formação de filmes de uma solução saturada nas interfaces entre partículas sólidas.

2.3.2 Principais causas de caking

A formação de caking está relacionada com diversos fatores que podem ser classificados em fatores internos ou externos. Os fatores internos estão relacionados com a própria constituição físico-química do fertilizante, enquanto os externos com as condições ambientais que o produto é exposto. É importante salientar que os fatores internos e externos estão interligados. [29]

2.3.2.1 Fatores internos

Os fatores internos estão relacionados principalmente com: [29, 30]

- o teor de humidade do produto;
- a composição química;
- as características físicas (como tamanho, forma e dureza);
- a temperatura do produto.

Como já foi referido, as propriedades higroscópicas do produto influenciam a formação de caking. Se a HR do ar for superior à HRC do produto, ocorre a absorção de humidade por parte do produto e aumenta a probabilidade de aglomeração dos grânulos.

A composição química do produto também influencia a sua tendência de aglomeração, uma vez que existem certas matérias-primas que possuem maior propensão à formação de caking do que outras. Por exemplo, fertilizantes NPK à base de nitrato de amónio e à base de ureia tem maior tendência para a aglomeração do que os fertilizantes NPK à base de sulfato de amónio e à base de fosfato de amónio.

Características físicas como o tamanho e a forma do produto também são fatores de grande importância. As partículas grandes e uniformes possuem uma área de superfície específica reduzida, e como tal as forças de atração e os pontos de contacto entre partículas são reduzidos, ou seja, a tendência de caking é menor. [21, 29, 31]

A dureza das partículas também é um fator importante, uma vez que, os grânulos mais fracos têm maior probabilidade em se desintegrarem quando sujeitos à pressão desencadeada pelo empilhamento ou até mesmo durante o manuseio. Posto isto, uma maior quantidade de partículas finas é formada, provocando o aumento de pontos de contacto entre partículas. Por outro lado, partículas com maior dureza resistem mais à abrasão e geram menos partículas finas, ou seja, há menos pontos de contacto. [29, 32]

Por outro lado, uma temperatura mais alta do produto armazenado aumenta a reatividade química, nomeadamente a reevaporação de água, e consequente recristalização e formação de pontes cristalinas sólidas. Essa mesma temperatura, também aumenta a plasticidade das partículas, permitindo que as mesmas se deformem sob pressão, promovendo as pontes cristalinas e adesão capilar. [29, 33]

2.3.2.2 Fatores externos

Os principais fatores externos que influenciam a formação de caking são:

- a temperatura de armazenamento;
- a humidade relativa do ar;
- o tempo de armazenamento;
- a pressão exercida no empilhamento. [33]

Quando o produto está sujeito a temperaturas de armazenamento altas, a sua HRC diminui, aumentando a probabilidade de ocorrer a absorção de humidade. A gravidade do caking depende dessa taxa de absorção, que por sua vez depende de quatro fatores: a diferença entre a HR do ar e o HRC do fertilizante; e a capacidade retenção de humidade do fertilizante que depende da granulometria e porosidade do mesmo; [13, 21, 29]

Por outro lado, fertilizantes quando sujeitos a períodos prolongados de armazenamento juntamente com a pressão excessiva exercida resultante do empilhamento possuem uma maior disposição para a aglomeração. [13, 29, 31]

2.3.3 Soluções para o caking

Existem diversas formas de evitar ou diminuir o problema da aglomeração em fertilizantes, tais como: a utilização de processos de secagem para reduzir o teor de humidade do produto final; o uso de processos de arrefecimento para o produto final; a aplicação de processos de granulação que produzam partículas uniformes; o uso de crivos para produzir

partículas a um tamanho uniforme; o controlo das condições de armazenamento, nomeadamente, da HR, temperatura, altura da pilha e tempo; o embalamento do produto em sacos resistentes à humidade; e por fim, a adição de agentes anticaking.

A principal função deste tipo de aditivo consiste na formação de uma camada protetora do grânulo, através de vários mecanismos de atuação dos quais se destacam: impedir a adesão entre partículas, controlar a formação e o crescimento de cristais, reduzir a força capilar e a formação de pontes de sal e tornar a superfície dos grânulos mais seca e com propriedades hidrofóbicas. [29]

Os agentes anticaking podem ser classificadas em pós inertes ou agentes de revestimento líquidos. O capítulo 2.5 aborda com maior rigor este tema.

2.4 Formação excessiva de pó

A libertação partículas finas excessivas constitui um problema intrínseco aos fertilizantes granulados, não só para os fabricantes, mas também para os clientes destes produtos. [7]

2.4.1 Caracterização das partículas finas

Os grânulos, que possuem dimensões entre os 2 a 5 mm, inserem-se no grupo de partículas fluidizáveis. Estes contêm, à superfície, uma fração variável de partículas soltas (pó livre). Para além disso, devido ao atrito entre partículas, durante manuseamentos sucessivos, ocorre libertação de pó adicional, resultante da abrasão das partículas. Assim, existem dois tipos de pó associados aos grânulos de fertilizantes:

- Pó livre: presente na superfície do grânulo;
- Pó de abrasão: resultante da abrasão das partículas. [34]

Segundo a APA (Agência Portuguesa do Ambiente), partículas em suspensão (PM) são substâncias minerais e/ou orgânicas que se podem encontrar na atmosfera no estado líquido ou sólido. Estas podem ser geradas a partir de processos industriais, sendo que quando libertadas para a atmosfera podem ser transportadas pelo vento até longas distâncias.

As partículas mais perigosas para a saúde humana são as que possuem um diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm , conhecidas como PM₁₀. Dentro desta categoria, a fração com dimensões inferiores a 2,5 μm (PM_{2,5}), possui a capacidade de penetrar profundamente no sistema respiratório, alcançando a região alveolar e acarretando um risco para a saúde. [35]

Em Portugal e na restante União Europeia, os limites para as concentrações de PM_{2,5} e PM₁₀ no ar são definidos pela Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. De acordo com esta diretiva, os valores limite para PM_{2,5} e PM₁₀ são: [36]

Tabela 2.4- Limites das concentrações de PM_{2,5} e PM₁₀ no ar definidos pela Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho

	Média 24 h PM₁₀	Média Anual PM₁₀	Média Anual PM_{2,5}
Limite Superior	35 µg/m ³ (máx. 35 vezes/ano)	28 µg/m ³	17 µg/m ³
Limite inferior	25 µg/m ³ (máx. 35 vezes/ano)	20 µg/m ³	12 µg/m ³

2.4.2 Causas da formação excessiva de pó

2.4.2.1 Degradação do fertilizante

A degradação do produto final é uma das principais fontes de geração de poeira causada pela fragmentação mecânica do produto em partículas finas, fenómeno designado como atrito ou abrasão entre partículas. Geralmente, este fenómeno acontece com maior frequência em fertilizantes com baixa resistência à compressão, devido à sua maior facilidade em se fragmentarem. Por outro lado, a presença de múltiplos locais de transferência ou quedas excessivas durante o transporte também favorecem a quebra das partículas.

Também, o controlo adequado das condições de armazenamento é essencial para manter a qualidade física dos fertilizantes, uma vez que, a temperatura e a humidade relativa do ar influenciam muito a qualidade do produto. [32]

2.4.2.2 Dose excessiva de revestimento em forma de pós inertes

Como já foi referido, a adição de pós inertes como revestimento anticaking quando colocados em doses elevadas podem libertações de pós excessivas, resultantes da aderência ineficaz aos grânulos.

2.4.2.3 Perda de agentes de antiaglomerantes

A eficácia dos agentes antiaglomerantes depende da sua capacidade de aderir de forma estável à superfície dos grânulos. Quando ocorre uma adesão insuficiente, ocorre a perda

parcial ou total do revestimento, colocando os grânulos mais suscetíveis a processos de atrito e favorecendo a libertação de partículas finas.

Por outro lado, a eficácia deste tipo de revestimento tende a diminuir quando o produto se encontra armazenado por períodos longos. Esse fenómeno deve-se ao facto do óleo aplicado com o passar do tempo começar a ser absorvido pelos grânulos, deixando de proteger a camada superficial dos grânulos e contribuindo também para a libertação de poeiras. [7]

2.4.3 Problemas associados à formação de poeiras

A libertação e circulação excessiva de poeiras prejudiciais desencadeiam problemas não só a nível ambiental (poluição e danos aos ecossistemas aquáticos), mas também à saúde ocupacional. Os principais problemas associados são:

- Contaminação cruzada: as poeiras de fertilizantes, são transportas para outras áreas por a agentes como o vento ou chuva;
- Poeira combustível: a acumulação de poeiras pode provocar explosões de poeira combustível, promovidas por três fatores críticos simultaneamente: uma fonte de ignição, oxigénio e uma certa concentração de poeiras combustíveis;
- Aumento dos custos de manutenção: danos nos equipamentos industriais, resultando em falhas mecânicas e desgaste acelerado, contribuindo para mais interrupções para manutenção e limpeza e por sua vez, aumento dos custos.
- Riscos à saúde: estas partículas prejudicam o sistema respiratório, podendo dar origem a doenças respiratórias. [28, 32, 37]

2.4.4 Soluções para minimizar as poeiras no ar

Existem várias abordagens para a implementação de sistemas eficazes de controlo de poeiras em fábricas de fertilizantes, tais como:

- Protocolos de higienização industrial: a implementação de práticas rigorosas de higiene industrial, tais como, a disponibilidade de kits de limpeza de derramamentos, a limpeza imediata de quaisquer vazamentos ou derrames, entre outras.
- Redução de locais de transferência entre equipamentos: estes podem contribuir para o derramamento de produto e por isso, é necessário reduzi-los;
- Sistemas de recolha de pó: implementação de filtros de mangas, ciclones, coletores eletrostáticos e lavadores húmidos.

- Métodos de supressão de poeiras: aplicação de um agente humidificante (água, agentes químicos ou espuma) diretamente sobre as partículas de poeira presentes no ar, aumentando a massa das mesmas e consequentemente a sua deposição por gravidade no solo. Taxas de eficiência superiores a 99%.
- Revestimentos antipó: formam uma camada protetora do grânulo desacelerando a degradação do mesmo. [28, 32, 37]

2.5 Aditivos para a proteção dos grânulos

Existe uma ampla gama de agentes de revestimento da superfície do grânulo que para além de, reduzirem as poeiras, também servem para melhorar a coloração e aparência do produto, reduzir a higroscopicidade, prevenir a aglomeração e aumentar a resistência mecânica das partículas.

Como já foi referido anteriormente, existem vários tipos de aditivos capazes de proteger os grânulos, nomeadamente: aditivos anticaking, cuja principal função é evitar a aglomeração fornecendo uma camada protetora ao grânulo e aditivos antipó, que reduzem a libertação de poeiras. Alguns aditivos combinam estas duas funcionalidades, atuando simultaneamente como anticaking e antipó.

Estes aditivos podem estar na forma líquida, designando-se por revestimentos líquidos, ou na forma de pós inertes, e podem ser utilizados simultaneamente. [28, 29, 38]

A figura 2.10 mostra a estrutura de um grânulo revestido com revestimento líquido e pó inerte.

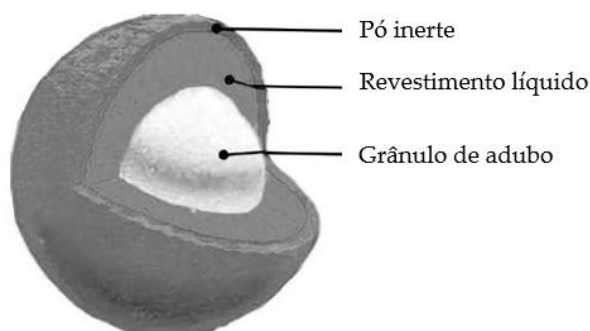


Figura 2.10 - Estrutura do granulo revestido com revestimento líquido e pó inerte. Adaptado de [39].

Para a caracterização dos grânulos de fertilizante é possível recorrer ao método de espectroscopia ultravioleta (UV) que permite distinguir os grânulos com e sem revestimento.

Este método baseia-se na capacidade dos diferentes tipos de materiais absorverem radiação UV em comprimentos de onda específicos, permitindo a identificação de componentes presentes na superfície dos grânulos.

A figura 2.11 apresenta um exemplo prático realizado no laboratório da empresa, onde os grânulos revestidos quando expostos à radiação UV apresentam uma coloração mais intensa e fluorescente, enquanto os grânulos sem revestimento não alteram a sua coloração.



Figura 2.11- Comparação do produto sem revestimento (à esquerda) e com revestimento (à direita) quando exposto à luz UV.

2.5.1 Pós inertes

Como exemplo de pós inertes, existem as argilas de caulim (silicato de alumínio), terra de diatomáceas (sílica) e talco (silicato de magnésio).

Estes pós atuam como barreiras mecânicas entre as partículas e absorvem qualquer solução presente na superfície das partículas, atenuando o fenómeno do caking.

As dimensões das partículas de cada tipo de pó inerte são diferentes:

- Terra de diatomáceas: 90% menores que 20 μm e 50% menores que 3 μm ;
- Talco: 90% menores que 10 μm e 50% menores do que 2 μm ;
- Argila de caulim: 90% menores que 10 μm e 50% menores que 1 μm . [29, 33, 40]

2.5.2 Revestimentos líquidos

Os agentes de revestimentos líquidos podem ser agentes ativos de superfície orgânicos (tensioativos) ou agentes de superfície não ativos. Estes podem ter características anticaking e antipó simultaneamente. [29, 33]

Agentes ativos de superfície orgânicos:

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, constituídas por uma região hidrofóbica não polar, responsável pela adesão à superfície das partículas e por uma região hidrofílica polar, com elevada afinidade por água, que reduz a tensão superficial, fazendo com que o filme líquido se espalhe na superfície do fertilizante. [20, 29, 33]

Os tensioativos podem ser classificados em duas categorias principais:

1. Surfactantes iônicos: possuem carga elétrica na parte hidrofílica. Podem ser aniônicos (carga negativa) ou catiónicos (carga positiva);
2. Surfactantes não iônicos: não apresentam carga elétrica e são eletronicamente neutros. [29]

A tabela 2.5 mostra exemplos de tensioativos inseridos nas respectivas categorias. [29]

Tabela 2.5- Exemplos de tensioativos iônicos e não iônicos

Aniônicos	Catiónicos	Não iônicos
Sulfonatos: sulfonatos de alquil arila, derivados de compostos aromáticos como o naftaleno e benzeno.	Aminas graxas: Octadecilamina	Condensados de polioxietileno, fluídos de silicone, ésteres de ácidos graxos, ureias substituídas, aldeídos e cetonas de baixo peso molecular.

Agentes de revestimento de superfície não ativos

Os agentes de revestimento de superfície não ativos podem ser ceras ou óleos de origem petrolífera ou vegetal, podendo ser aplicados de forma isolada ou combinada com pós inertes.

Existem inúmeras desvantagens em relação à utilização deste tipo de aditivos, uma vez que, à medida do tempo, o óleo tende a volatilizar-se ou até ser absorvido pelas partículas de fertilizante, perdendo a eficácia. Por outro lado, as ceras também possuem uma eficiência baixa, pois quando estão a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão são absorvidos pelos grânulos de fertilizante. No entanto, são difíceis de se espalhar sobre a superfície do grânulo quando aplicadas a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão.

Outro tipo de revestimento que pode ser aplicado é uma emulsão betuminosa que controla a produção de pó e ainda, evita a aglomeração dos grânulos. Este revestimento é

pulverizável e não necessita de ser aquecido podendo ser aplicado à temperatura ambiente e facilitando a sua utilização face a revestimentos tradicionais. [33, 41]

Os revestimentos convencionais, derivados de petróleo, possuem compostos que podem ser prejudiciais ao ambiente e à saúde, e para além disso, não são biodegradáveis. Estes podem conter hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que são cancerígenos e tóxicos.

Já existem revestimentos que são constituídos por compostos biodegradáveis tais como: lignossulfonatos (subprodutos da indústria de papel), açúcares solúveis em água (glucose, dextrose, melão), sacarídeos, amido, hidratos de carbono, glicerina e materiais aglutinantes derivados da indústria de destilarias. [5, 42]

De forma geral, os aditivos antipó são constituídos por três componentes principais:

- Agente formador de crosta: cria uma película e aderente à superfície do fertilizante, impedindo a libertação de partículas finas e mantendo a integridade da camada durante o transporte e armazenamento; Exemplos: melaços de fermentação condensados (CMS), açúcares ou melaços de soja, milho, beterraba ou cana-de-açúcar, mandioca, amido e derivados, ou combinações destes.
- Agente supressor de poeiras: substância que atua diretamente sobre as partículas finas, de modo, a fixá-las e reduzir a sua dispersão no ar; Exemplos: lignossulfonatos (sódio, cálcio, amónio), óleo de tall, poliacrilamidas, polímeros como o poli(cloreto de dialildimetilamónio) (polyDADMAC) e polímeros de látex, naturais ou sintéticos, bem como misturas dos mesmos.
- Suporte: é o meio que transporta os outros dois componentes, geralmente água, que permite que a mistura seja pulverizada de forma uniforme. [4]

Uma das vantagens deste tipo de aditivos é a presença de propriedades anticongelantes, ou seja, permanecem líquidos mesmo em condições extremas, impedindo que o material se aglomere por congelação.

A tabela 2.6 mostra alguns exemplos de formulações antipó, onde todas possuem a água como suporte e uma proporção volumétrica de 1:1: [4]

Tabela 2.6- Exemplos de revestimentos antipó com suporte de água e proporção volumétrica de 1:1

Exemplo	Agente formador de crosta (% sólidos suspensos)	Agente supressor de poeiras (% sólidos suspensos)
1	Melaço de beterraba não açúcarado (50%)	Látex (10%)
2	Melaço de cana-de-açúcar (50%)	Látex (10%)
3	Melaço de beterraba não açúcarado (70%)	Emulsão de óleo tal (15%)
4	Melaço de beterraba não açúcarado (50%)	Lignossulfonato de cálcio (40%)
5	Melaço de soja (55%)	Látex (10%)

Este aditivo pode ser aplicado tanto durante o processo de produção, como durante e após o transporte. [4]

No caso, de a aplicação ocorrer durante a produção, geralmente, é realizada em tambores rotativos e é influenciada por diversas variáveis que devem ser ajustadas: método e localização do sistema de pulverização; caudal do revestimento; caudal de fertilizante; tipo e geometria dos bicos de pulverização; grau de enchimento do tambor; tempo de residência no tambor; velocidade de rotação do tambor; temperatura de aplicação; textura e porosidade dos grânulos. O ajuste destes parâmetros permite maximizar a adesão e uniformidade do revestimento, garantindo o efeito desejado. [32]

2.6 Métodos de medição pó

A determinação da fração de pó presente nos fertilizantes sólidos granulados é fundamental para o controlo de qualidade do produto. Existem vários métodos com essa finalidade, sendo o principal objetivo dos mesmos, avaliar a capacidade de os aditivos aplicados aos fertilizantes permanecerem fixos à superfície dos grânulos. Assim, a partir da fração de pó obtida nestes testes é possível estimar indiretamente a propensão do produto em gerar partículas finas durante o armazenamento, transporte e manuseamento do produto. [4, 19, 7]

No entanto, a padronização destes métodos pode ser um processo complexo, pois os resultados dependem não apenas das propriedades intrínsecas ao fertilizante, como, tamanho, dureza, higroscopicidade, mas também do equipamento e das condições de teste. [34]

Existem alguns métodos laboratoriais que permitem medir a quantidade de pó presente numa amostra de adubo, como: [7]

- Tambor rotativo e torre de despoeiramento;
- Leito em jorro;
- Leito fluidizado.

Estes métodos possuem uma repetibilidade de cerca de 15 a 20%. Devido ao tamanho reduzido das amostras, há maior variabilidade nos resultados e, para materiais com baixa libertação de pó, é necessário recorrer a uma análise gravimétrica. [4]

2.6.1 Tambor rotativo e torre de despoeiramento

Antes da análise na coluna despoeiramento, a amostra de adubo é submetida ao método do tambor rotativo. Este método simula as condições de manuseio e transporte a que o adubo poderá ser submetido futuramente até chegar ao consumidor final. Estas condições são caracterizadas pela presença de atrito entre os grânulos, impactos mecânicos e vibrações que podem fragmentar os grânulos produzindo partículas finas que correspondem a uma libertação inicial de pó. Assim, a realização do método do tambor rotativo permite tornar a medição na coluna de despoeiramento mais realista e representativa. [19]

Tambor rotativo

Para realizar o teste, pesa-se uma carga de 250 cm³ de fertilizante sem revestimento e coloca-se no tambor. O tambor é rodado a 30 rpm, que corresponde a 30% da sua velocidade crítica. Durante a rotação, adiciona-se rapidamente a quantidade necessária de revestimento através de uma abertura de 5 cm que de seguida é fechada.

A mistura continua a rodar durante 15 minutos. Com base na velocidade, diâmetro e carga do tambor, estima-se que cada grânulo percorre, em média, cerca de 215 m durante este tempo, garantindo uma aderência quase máxima para a maioria dos revestimentos. No final dos 15 minutos, o tambor é parado e o conteúdo, incluindo o pó solto é pesado. [19]

Torre de despoeiramento

Para a execução deste teste, a amostra de fertilizante revestida é pesada e introduzida num recipiente e é descarregada durante cerca de 10 segundos na torre de despoeiramento. Esta torre é composta por sete defletores circulares em malha metálica.

Como tal, a amostra é descarregada em contracorrente com o fluxo de ar, que passa no sentido ascendente desde a base da torre a uma velocidade de 0,9 m/s. Durante a descida, os grânulos passam e chocam contra as malhas, favorecendo a libertação de partículas finas

pouco aderentes de revestimento que são arrastadas pela corrente de ar até ao topo aberto da coluna. Assim que, os grânulos atingem o reservatório na base da coluna, o fluxo de ar é interrompido. De modo, a que todo o pó não aderente ao fertilizante seja libertado, este método é repetido seis vezes. Assim, são realizadas 6 passagens da amostra pela torre e só depois a amostra é pesada novamente. A figura 2.12 mostra a representação do equipamento utilizado neste método. [19]

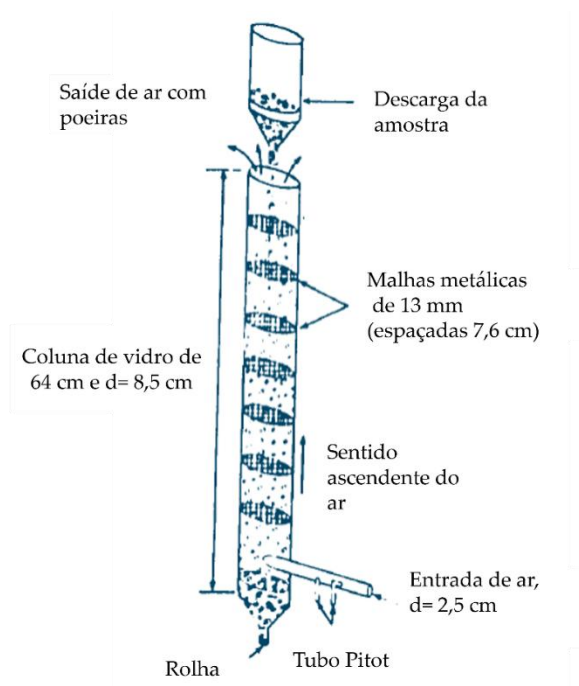


Figura 2.12- Estrutura da coluna de despoeiramento. Adaptado de [19]

A percentagem de aderência de revestimento no produto pode ser calculada da seguinte forma: [19]

$$\% \text{ Aderência} = 100 - \frac{100 (a - b)}{c} \quad (2.2)$$

Onde,

a- Massa de amostra com revestimento antes de passar pela torre, em g;

b- Massa da amostra após 6 passagens pela torre, em g;

c – Massa de revestimento aplicada, em g.

Por outro lado, a percentagem de pó perdido pode ser calculada segundo a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Pó Perdido} = \frac{(a - b)}{c} \times 100 \quad (2.3)$$

2.6.2 Leito em jorro

O princípio do leito em jorro permite determinar o pó livre presente na superfície dos grânulos assim como o pó gerado por abrasão. [34]

O leito em jorro é formado ao introduzir o gás através de um orifício central na base do leito, criando um jato vertical. O jato cria um fluxo ascendente de partículas no centro do leito (zona de jorro), de seguida, as partículas chegam a um certo ponto onde perdem a velocidade e caem para os lados das paredes do leito, em movimentos cíclicos (zona de repuxo). Por fim, as partículas que foram desviadas para os lados formam a zona circular. Nesta zona, ocorre o movimento descendente lento das partículas por gravidade, onde há maior concentração de partículas em relação à zona de jorro, que é caracterizado por colisões entre as partículas até chegarem novamente até à base. Assim que as partículas chegam à base, o ciclo repete-se. [43]

O ar é fornecido através de um fluxómetro calibrado com capacidade de aproximadamente 25 m³/h, e cada ensaio foi realizado com cerca de 400 g de fertilizante. A amostra é previamente pesada e colocada no aparelho e submetida ao fluxo de ar durante 2 minutos, tempo suficiente para libertar partículas superficiais e resultantes da abrasão. No final do ensaio, a amostra é novamente pesada, sendo a diferença de massa registada como quantidade de pó libertada. [34] A figura 2.13 mostra o funcionamento de um leito de jorro.

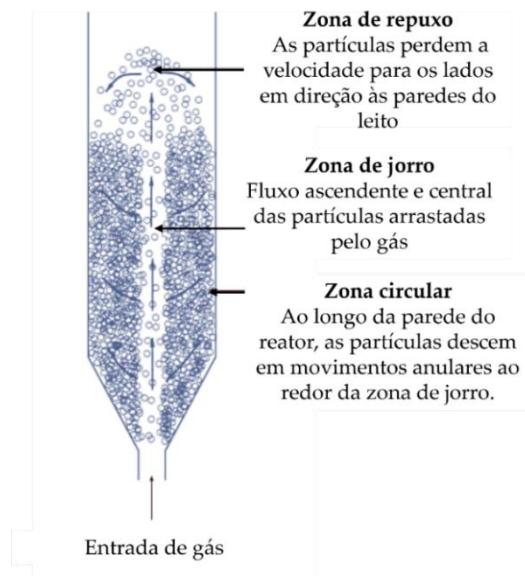


Figura 2.13- Esquema de um leito de jorro. Adaptado de [43]

2.6.3 Leito de fluidizado

A determinação do pó a partir de um feito fluidizado é semelhante ao leito em jorro, no entanto, o fluxo de ar ao invés de entrar por um orifício, causando movimentos cíclicos, este entre na base da coluna de forma uniforme, provocando movimentos das partículas aleatórios. [43] A figura 2.14 mostra a estratificação típica observada num leito fluidizado de partículas aglomeradas.

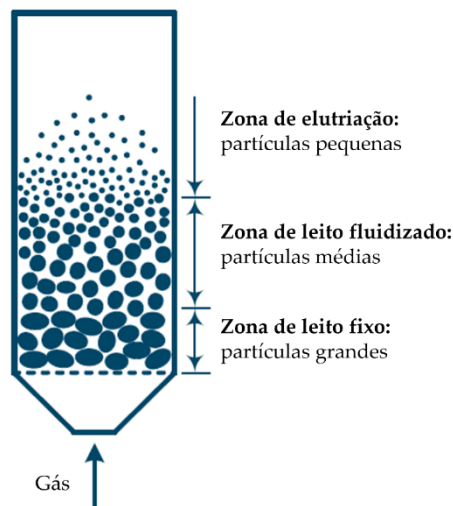


Figura 2.14- Estratificação típica observada num leito fluidizado. Adaptado de [44]

Na base da coluna onde ocorre a entrada do ar, a primeira camada consiste numa camada fixa ou de movimento lento, onde estão os aglomerados de maior densidade. Devido à sua maior densidade, a sua suspensão pelo gás ascendente é mais dificultada.

Acima desta região, forma-se um leito fluidizado constituído por aglomerados de menor dimensão que os anteriores. Nesta zona, os grânulos conseguem ser suspensos pelo fluxo gasoso, provocando o movimento das partículas.

Por fim, na camada acima surge a fase de elutriação, composta pelos aglomerados mais pequenos e por partículas individuais. Estas partículas, de menor massa, são mais facilmente arrastadas pelo gás, originando uma região menos densa e mais dispersa. [44]

Este método foi o método utilizado nesta dissertação para determinar a quantidade de pó presente em amostras de adubo, sendo que no capítulo 3.2, mostra o equipamento assim como a descrição do método de fluidização.

3 Materiais e métodos

3.1 Amostragem e preparação

As amostras utilizadas ao longo do trabalho foram recolhidas de dois locais distintos: nas correias transportadoras (figura 3.1 a)) antes de chegar à tulha e na tulha onde ficam armazenadas (figura 3.1 b));

As amostras destinadas à avaliação do histórico de produção da fábrica foram recolhidas na tulha e, por outro lado, as amostras retiradas fruto do design de experiências foram retiradas diretamente dos tapetes transportadores.



Figura 3.1- Locais onde foram retiradas amostras: a) tapetes transportadores; b) Tulha.

Para as amostras retiradas da tulha, foi tido em conta que na superfície do monte de produto, há deposição de poeiras que circulam no ar, e como tal, o produto foi retirado após uma pequena escavação de cerca de 10 cm. A figura 3.2 mostra um exemplo de pó acumulado na superfície do monte de produto.



Figura 3.2- Pó presente na superfície da tulha

Relativamente à sua preparação, foi utilizado um divisor cuja função é dividir a amostra em frações menores, mantendo a composição da amostra original, de modo, a que a porção retirada seja representativa (figura 3.3). De notar que, as amostras que seriam sujeitas ao teste da quantidade de pó, não foram sujeitas a este equipamento, de modo, a evitar perdas de pó.



Figura 3.3- Divisor de amostras

3.2 Testes laboratoriais

Foram realizados vários testes laboratoriais, nomeadamente: determinação do teor de anti aglomerante, determinação da humidade com secagem a 105 °C, determinação do índice de aglomeração, determinação da dureza do grânulo e a determinação da quantidade de pó.

Estes testes permitem determinar as características de qualidade de um determinado produto.

Todos os testes enumerados, à exceção do teste de determinação da quantidade de pó, estão presentes na rotina de controlo e qualidade da fábrica.

3.2.1.1 Determinação do teor de antiaglomerante

Este teste tem como finalidade determinar o teor de anti aglomerante, isto é, o revestimento retido presente no adubo granulado, recorrendo à extração com o clorofórmio como solvente.

O equipamento utilizado para este teste foi um sistema de extração SOXTEC 20250 AVANTI.

Para tal, foram pesadas 30 g de adubo em uma balança analítica sensível a 0,1 mg, que são colocadas num cartuxo de extração, que é fechado com algodão e posteriormente, tapado com um adaptador metálico.

Em paralelo, foi pesado um copo de extração juntamente com 3 a 4 esferas de vidro dentro do mesmo.

De seguida, o cartucho onde foi colocada a amostra é fixado ao adaptador do equipamento através do íman presente no adaptador. Ao copo de extração é adicionado 60 ml de clorofórmio e coloca-se o mesmo por baixo dos cartuxos.

Contudo, é ligado o aparelho SOXTEC, representado na figura 3.4, que irá iniciar a extração. Os cartuxos mergulham no solvente e o aparelho realiza por si só todas as etapas (ebulição, elevação dos cartuxos) até à extração do revestimento.

No final, o copo de extração onde fica o revestimento extraído são colocados em estufa a 100 °C durante cerca de 10 minutos. Após esse tempo, o mesmo é pesado. [45]



Figura 3.4- Equipamento SOXTEC 20250 AVANTI para determinação do teor antiaglomerante nas amostras

O teor de anti aglomerante é obtido a partir da seguinte equação:

$$\text{Teor de anti aglomerante} \left(\frac{g}{ton} \right) = \frac{P_3 - P_2}{P_1} \times 1000000 \quad (3.1)$$

Onde:

P_1 - massa da amostra, em g;

P_2 - massa do copo seco, em g;

P_3 - massa do copo após a extração, em g.

3.2.1.2 Determinação da humidade com secagem a 105 °C

O teste da determinação da humidade com secagem a 105 °C, baseia-se no princípio de secagem do produto a 105 °C ± 2 °C, durante 2 horas e a determinação da resultante perda de massa.

Uma amostra de 20 g de adubo é colocada numa cápsula de porcelana, previamente seca na estufa. De seguida, coloca-se na mesma na estufa de secagem a 105 ± 2 °C durante 2 horas. No final do teste, a cápsula com o adubo é colocada no exsiccador, de modo, a arrefecer até atingir a temperatura ambiente. Por fim, é novamente pesada numa balança sensível a 0,01 g.

O teor de água do adubo, em percentagem mássica, é dado pela equação: [46]

$$\%H_2O = \frac{m_o - m_l}{m_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde,

m_o - massa da amostra antes da secagem, em g;

m_l - massa da amostra depois da secagem, em g.

O resultado é arredondado a 0,1% (m/m).

3.2.1.1 Determinação da dureza do grânulo

Para a determinação da dureza do grânulo, recorre-se a um dinamómetro CHATILLON LTCM-6/DFIS-100 (figura 3.5).

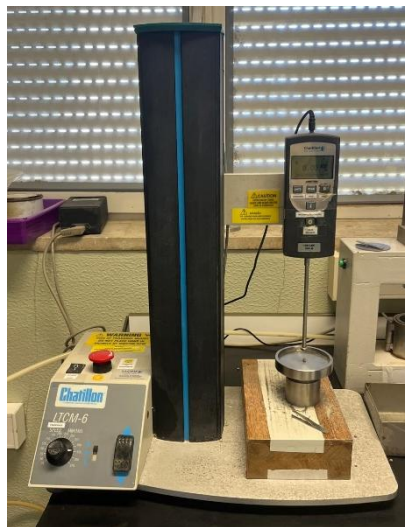


Figura 3.5- Dinamómetro utilizado para determinação da dureza

Primeiramente, foram escolhidos aleatoriamente 10 grãos de adubo (com diâmetro entre 2 – 5 mm). De seguida, com recurso a uma pinça, cada grão é colocado individualmente no centro do prato do dinamómetro, ao qual é aplicado uma força até o mesmo partir.

A força foi aplicada através de uma haste com ponta. O operador é quem controla a velocidade da haste ao carregar no comutador para baixo até esta fazer pressão contra o grão e parti-lo.

Este teste é repetido para os restantes grãos. Assim que, o grão partir, o valor mostrado é registado. Após a realização do teste para os 10 grãos é calculada a dureza média, arredondada às décimas, que pode ser expressa em kgf/cm². [47]

3.2.1.2 Determinação do índice de aglomeração

O equipamento utilizado para este teste consiste numa unidade de aglomeração com vários cilindros pneumáticos e uma estação de regulação (figura 3.6) e o dinamómetro anteriormente referido.



Figura 3.6- Unidade de aglomeração utilizada para determinar o índice de caking

Este teste tem como intuito determinar o índice de aglomeração/caking, isto é, a tendência para formar caking de um certo produto.

O teste consiste em introduzir em uma provete metálica a amostra de adubo até ao seu topo. As provetes metálicas são compostas por dois semicilindros unidos por encaixe, que assentam num suporte metálico.

De seguida, a provete foi colocada no respetivo suporte metálico, onde durante 8 horas é submetida a uma pressão de 5 kg/cm².

Quando o teste terminou, a provete foi retirada e verificou-se se ocorreu a formação de bolo ou se o adubo continua solto. No caso de o adubo ficar solto, o índice de caking é considerado zero. Por outro lado, se ocorrer a formação de bolo, o mesmo é colocado no dinamómetro, de modo, a determinar a força necessária a aplicar para quebrar o bolo. O índice de aglomeração expressa-se em kgf. [48]

A figura 3.7 mostra o caso de um adubo onde se observou a formação de bolo após o teste e que, consequentemente, foi colocado no dinamómetro para avaliar a dureza.

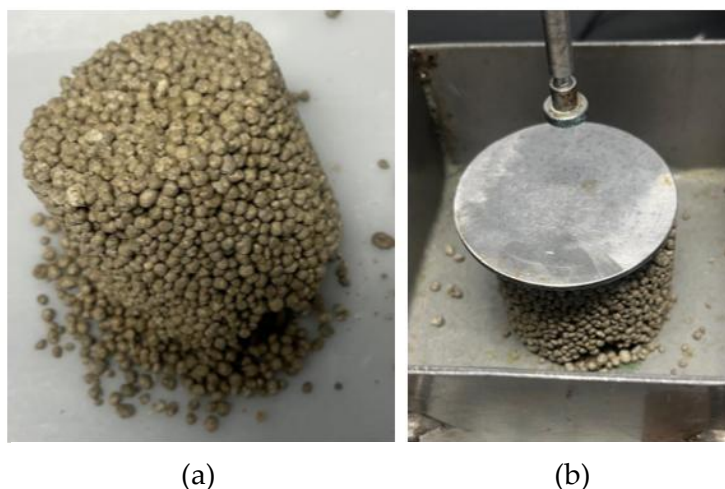


Figura 3.7- Método de determinação do índice de caking: a) Formação de caking no produto; b) Medição da dureza desse mesmo produto.

3.2.1.3 Determinação da quantidade de pó

O equipamento utilizado para a quantificação da quantidade de pó trata-se de um sistema simples (figura 3.8), constituído por um cone metálico de base, uma coluna vertical em vidro, e uma anilha metálica superior onde é colocado um filtro de membrana em fibra de vidro juntamente com uma rede metálica em cima do mesmo.

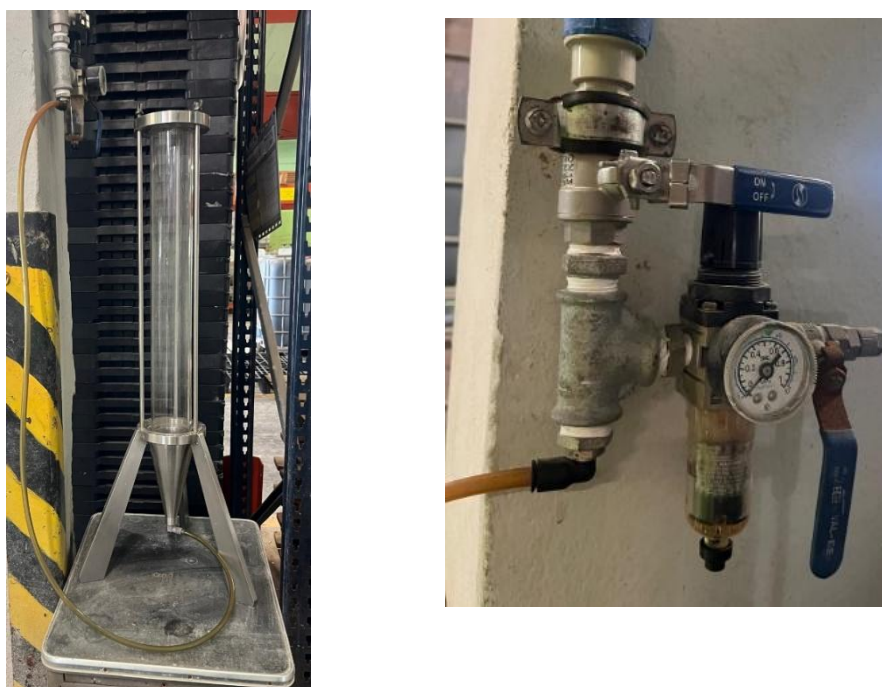


Figura 3.8- Equipamento utilizado no ensaio de quantificação de pó: a) coluna de fluidização; b) Manómetro

Os componentes do equipamento e as suas respectivas funções são:

- Cone metálico: onde se dá a entrada de ar;
- Coluna de vidro: estrutura cilíndrica que permite a movimentação do pó arrastado pelo ar;
- Anilha metálica: parte superior da coluna, contém o filtro e uma rede de suporte para o mesmo;
- Filtro de membrana de fibra de vidro (1 ou 2 μm): retém o pó libertado;
- Fonte de ar comprimido: o ar entra pela base através de um tubo, promovendo a fluidização dos grânulos.
- Rede de metálica: permite a saída do ar, mantendo o pó preso no filtro.

A amostra de adubo foi colocada na base metálica e submetida a uma corrente de ar controlada para promover a fluidização dos grânulos.

Quando a corrente de ar é aplicada, os grânulos movimentam-se, libertando partículas finas que são arrastadas pela corrente de ar e são retidas no filtro. O filtro foi previamente pesado e após o ensaio, foi pesado novamente sendo a diferença de massas a quantidade de pó libertada, expressa em quilogramas ou gramas por tonelada de adubo.

Assim, o pó libertado é calculado da seguinte forma:

$$m_{pó} \left(\frac{kg}{ton} \right) = \frac{m_{filtro+pó}(g) - m_{filtro}(g)}{m_{amostra}(g)} \times 1000 \quad (3.3)$$

Onde,

$m_{pó}$ – Massa de pó libertado (kg pó/ ton adubo);

$m_{amostra}$ – Massa de amostra previamente pesada (g de adubo);

m_{filtro} – Massa do filtro pesada previamente (g);

$m_{filtro+pó}$ – Massa do filtro após a passagem pela coluna de fluidização (g).

A Figura 3.9 mostra a fluidização de uma amostra de produto.



Figura 3.9- Fluidização de uma amostra de produto

Relativamente ao filtro de membrana, este deve ser retirado com cuidado, uma vez que, se o mesmo estiver saturado de pó pode ocorrer que algumas partículas finas sejam libertadas quando o filtro é retirado de forma brusca.

A figura 3.10 mostra um exemplo de um conjunto de filtros que foram retirados durante a execução do trabalho.



Figura 3.10- Filtros de membrana de fibra de vidro com pó retido durante o teste

Apesar do método em causa, não se encontrar formalmente validado pela empresa, a SOPAC dispõe na sua documentação interna algumas indicações operacionais que orientam na sua execução. Essas orientações incluem a utilização de uma pressão de ar de 0,5 MPa, uma massa de amostra de 100 g e uma duração de ensaio de 5 minutos.

Estas condições foram definidas com base na prática acumulada pelos operadores, no entanto, não estão suportadas por um estudo sistemático que confirme a sua aplicação.

De notar ainda que, na mudança entre amostras de produto foi realizada a limpeza do equipamento com água, sendo de elevada importância a secagem eficiente do mesmo para evitar que o produto fique agarrado às paredes do leito fluidizado.

3.3 Validação do método de quantificação de pó

Tendo em conta, que o método de quantificação de pó não se encontra em funcionamento, atualmente, na rotina de controlo e qualidade da SOPAC, o mesmo necessita de ser validado, de modo, a determinar as condições de operação do mesmo.

Após a descrição detalhada do equipamento e da metodologia utilizada para quantificar o pó presente nas amostras de fertilizantes, este capítulo dedica-se à apresentação do método utilizado para a validação do método.

A validação focou-se em fatores operacionais, de forma a compreender, os efeitos de variáveis como pressão da corrente de ar, tempo de ensaio, massa da amostra, tipo de produto e repetibilidade, nos resultados obtidos.

Foram realizados ensaios em dias distintos e com diferentes lotes, de modo, a garantir a robustez do método perante condições variáveis presentes no contexto de produção.

Um dos principais objetivos da validação do método de quantificação de pó foi estudar o comportamento da libertação de partículas ao longo do tempo, de forma a definir o tempo, a pressão da corrente de ar e a massa da amostra ideais.

Para a validação do método, optou-se por um plano experimental baseado na variação de uma variável de cada vez, mantendo as restantes constantes. Esta abordagem permite isolar e analisar de forma clara o efeito individual de cada fator na quantidade de pó obtida.

Desta forma, foram avaliadas separadamente as variáveis operacionais, tais como, tempo de teste, massa da amostra e pressão da corrente de ar, de modo, a estudar a influência das mesmas no método.

3.3.1 Estudo da influência da pressão da corrente de ar

Para avaliar a influência da pressão da corrente de ar no método de quantificação de pó, foram realizados ensaios a três pressões diferentes: 0,4 MPa, 0,5 MPa e 0,6 MPa. A massa da amostra foi mantida constante em 100 g, o único fator variável foi a pressão aplicada. O

objetivo desta análise foi perceber se pequenas alterações na pressão influenciavam significativamente a libertação de pó.

Os ensaios foram realizados durante 1 hora e o comportamento da libertação de pó foi monitorizado em vários pontos ao longo do tempo. Nos primeiros 10 minutos, foram realizados cinco ensaios consecutivos com substituição do filtro entre cada um, isto é, em intervalos de 2 minutos. Entre os 10 e 30 minutos, foram efetuados quatro ensaios, com recolhas a cada 5 minutos. Por fim, entre os 30 e os 60 minutos, foram realizadas duas recolhas com intervalos de 15 minutos. O produto testado foi o Sulfactive 7-14-14 com revestimento Freeflow 746.

É importante referir que, em cada tempo, foi utilizado um novo filtro de membrana de fibra de vidro com poros de 1 μm , que foi previamente pesado, permitindo determinar a massa de pó acumulada a partir do início do ensaio até ao momento da recolha.

3.3.2 Estudo da influência da massa da amostra

A massa da amostra no ensaio é um fator que pode afetar significativamente a formação de pó durante a fluidização, pois pode afetar a intensidade das colisões entre os grânulos e, consequentemente, a quantidade de partículas finas libertadas.

Uma vez que, no estudo da influência da pressão, não foi possível identificar o tempo a partir do qual se dá a diminuição do pó libertado, realizou-se um novo ensaio com o objetivo de observar esse comportamento.

Para tal, foi utilizada uma massa de amostra reduzida de 10 g, 0,5 MPa e tempo de duração não foi previamente definido, pois o objetivo foi verificar o tempo no qual se deixava de observar uma quantidade significativa de pó retido no filtro. Ao longo do ensaio, os filtros foram substituídos em diversos instantes, nomeadamente aos 5, 10, 15, 25, 40, 55, 75, 95, 115, 175, 205, 235 e 255 minutos. O tempo total foi de 4 horas e 15 minutos.

Foi ainda realizada a comparação entre os resultados obtidos para ensaios com três massas de amostra diferentes 10 g, 40 g e 100 g a uma pressão de 0,5 MPa. Mais uma vez, foram utilizados filtros de 1 μm , e o mesmo produto referido no capítulo 3.3.1.

3.3.3 Estudo do tempo de teste

É necessário determinar o tempo adequado para a realização dos testes, uma vez que, o mesmo é uma variável que influencia a quantidade de pó acumulado.

O estudo da repetibilidade foi realizado para três tipos de produto diferentes, sendo que para cada produto foram realizados 5 ensaios, com o mesmo operador, mesmo método, mesmo equipamento e no mesmo dia.

Para além do estudo da repetibilidade do método, o objetivo desta análise consiste em conseguir perceber a dinâmica das partículas, isto é, perceber até que tempo o pó que está a ser libertado pertence maioritariamente ao talco que é adicionado (camada superficial) e a partir de qual tempo o pó libertado é maioritariamente, proveniente do desgaste mecânico das partículas.

Os testes foram realizados para uma massa de 100 g, uma pressão constante de 0,5 MPa e uma duração total de 30 minutos.

Os produtos testados foram o Sulfactive 8-12-20 (ureico) com revestimento Ryfert 14B, o Sulfactive 7-14-14 (sem azoto) com revestimento Freeflow 746 e o Nutrifert 12-8-12 (26-enxofre) com revestimento Fluidiram 6179.

Os filtros utilizados assim como o método de substituição dos mesmos foram os mesmos que nos testes anteriores.

3.4 Escala de pó

A criação de uma escala de pó aplicada a fertilizantes apresenta grande relevância no contexto industrial de produção de fertilizantes.

Esta escala permite classificar a qualidade dos fertilizantes, tendo em conta, a quantidade de pó que apresentam em: boa, aceitável, alerta ou imprópria.

Foi realizado o teste de quantificação de pó a 31 amostras de produtos recolhidos em tulha. Para tal, foi utilizado o teste de fluidização para a quantificação de pó baseada nas seguintes condições operatórias: 0,5 MPa, 100 g de amostra e uma duração de ensaio de 10 min. Com base, na frequência de resultados foi realizada essa mesma escala.

De modo a avaliar a quantidade de pó presente nos diferentes tipos de adubos produzidos na fábrica, procedeu-se à recolha de amostras de fertilizantes nas tulhas de armazenamento. As amostras foram recolhidas dos três armazéns distintos que a SOPAC dispõe, o armazém A, B e C.

A recolha das amostras foi efetuada manualmente, de modo, a assegurar a representatividade das amostras relativamente ao lote existente em cada tulha no momento da amostragem.

As amostras recolhidas foram posteriormente submetidas ao método referido no capítulo anterior, de modo, a aferir a quantidade de pó presente em cada amostra.

A análise deste parâmetro, possui uma particular importância, uma vez que, a presença excessiva de pó pode comprometer a qualidade física do produto, reduzir a eficiência do mesmo e aumentar as perdas de material para além de, apresentar riscos para a saúde das pessoas e também impactos ambientais.

O objetivo deste estudo é caracterizar o produto relativamente ao pó presente no mesmo, mas também, o desenvolvimento de uma escala interna de avaliação do risco de formação de pó excessivo, que permita à empresa, de forma simples e prática, classificar os fertilizantes quanto à sua adequação para a comercialização. Esta escala poderá ser utilizada como ferramenta de apoio à decisão, permitindo antecipar, com base na quantidade de pó observada, se determinado lote de produção apresenta risco acrescido de libertação excessiva de pó, ou seja, se está dentro dos padrões de qualidade aceitáveis para expedição.

3.5 Aplicação do método na rotina de controlo de qualidade e análise de correlação entre variáveis

Um dos objetivos deste trabalho é realizar a validação do método de quantificação de pó, para que o mesmo possa ser aplicado no controlo de qualidade de produtos, na empresa.

Assim, para um determinado lote de produção, 7-14-14 FOSKAMONIO AMPOR com revestimento Ryfert, foram realizados os testes já implementados na rotina de laboratório de controlo de qualidade, e ainda, foi implementado o teste de quantificação de pó. Estes testes têm a capacidade de analisar as propriedades físicas do produto ao longo do tempo de produção.

O lote de produção foi produzido durante cerca de 4 dias, sendo que, foram recolhidas amostras de 8 em 8 horas para serem analisadas em laboratório, nomeadamente, às 00h, 8h e 16h. De notar, que durante a produção do lote ocorreram algumas paragens na instalação devido a alguns problemas que ocorreram, deste modo, em algumas horas não foram recolhidas amostras.

Os testes realizados, que já estão implementados no laboratório, incluíram a determinação do teor de agente anticaking (g/ton), a distribuição granulométrica, a tendência para caking (kgf/cm²), a dureza dos grânulos (kgf/cm²). Após a implementação do método de

fluidização no controlo de qualidade, procedeu-se à análise dos resultados obtidos para o lote de produção em estudo.

Esta abordagem permitiu monitorizar o comportamento do produto em condições reais de produção, de modo, a realizar uma análise da sua estabilidade física ao longo do tempo.

A tabela 3.1. apresenta o planeamento em que as amostras foram retiradas.

Tabela 3.1- Dias e horários em que foram recolhidas as amostras

Dia (mês maio)	Hora	Amostras
29	8h	1
	16h	2
30	8h	3
	16h	4
31	00h	5
	8h	6
	16h	7

De forma a entender, a relação entre a formação de pó e as outras características físicas do produto, foram realizados gráficos de correlação entre o teor de pó e os parâmetros de qualidade física analisados.

Esta abordagem permite identificar possíveis relações entre variáveis e compreender se a libertação de pó pode ser antecipada ou explicada por alterações noutros parâmetros de qualidade já rotineiramente avaliados.

3.6 Desenho de experiências e método da superfície de resposta

3.6.1 Introdução à metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta (RSM) consiste num conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para modelar e analisar problemas onde a variável em estudo (resposta) depende da influência de dois ou mais fatores (variáveis independentes). Deste modo, o principal objetivo desta ferramenta é otimizar a resposta e, consequentemente o processo. [49, 50]

Na RSM, a relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida, pelo que, o propósito deste método é encontrar um modelo que permite obter uma aproximação adequada, que relacione as mesmas.

A modelação estatística empírica é utilizada para estabelecer uma relação de aproximação adequada entre o rendimento e as variáveis do processo, que se traduza em uma otimização das variáveis de processo que produzem valores para a resposta desejáveis. [50]

A função que relaciona as variáveis independentes com a resposta é desconhecida, pelo que a mesma é realizada por meio de uma aproximação, onde a forma crítica de analisar de quem está a analisá-la é essencial na obtenção de uma função adequada. [50]

O modelo pode ser de primeira ordem ou de segunda ordem.

O modelo de primeira ordem, geralmente, é adequado quando o intervalo de variáveis independentes é curto e centra-se à volta de ponto central, ou seja, o comportamento da resposta em função destas variáveis é relativamente linear (pouca curvatura). [50, 49]

Assim, se a resposta for bem representada por uma função linear das variáveis independentes, utiliza-se o modelo de primeira ordem, também designado como modelo dos efeitos principais: [49]

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (3.4)$$

Por outro lado, quando se utiliza um polinómio de grau superior, como o modelo de segunda ordem, onde a interação entre variáveis está incluída e há ocorrência de curvatura: [49]

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \dots + \epsilon \quad (3.5)$$

Na maioria das vezes, a curvatura é suficientemente forte para que o modelo de primeira ordem seja inadequado e, assim sendo, é necessário recorrer a um modelo de segunda ordem. [50]

Como tal, o modelo de segunda ordem é amplamente utilizado devido à sua flexibilidade, facilidade de estimação dos parâmetros pelo método dos mínimos quadrados e eficácia na prática de resolução de problemas reais. [50]

A maioria dos RSM utilizam um ou ambos os modelos, sendo que dificilmente um polinómio representa com precisão a relação em toda a gama de valores possíveis das variáveis.

De modo, a obter uma estimação dos parâmetros eficiente é fundamental utilizar desenhos experimentais adequados para escolher os dados. [49]

A RSM é utilizada de forma sequencial na procura das condições ótimas de operação, ou seja, primeiro recorre-se a um modelo de primeira ordem (linear) e posteriormente, a um

modelo de segunda ordem (apresenta curvatura). Isto porque, o principal desafio da aplicação desta metodologia passa por estar longe ou próximo do ponto ótimo, dado que a sua localização à partida é desconhecida. Quando existirem evidências de uma curvatura, utiliza-se um modelo de segunda ordem que possibilita a caracterização da superfície e a determinação rigorosa do ponto ótimo.

3.6.2 Aplicação experimental do DOE e método de superfície de resposta ao processo

Foram realizados desenhos de experiências (DOE) como um método estatístico para determinar quais as doses ideais de revestimento e talco, que minimizam não só o caking, mas também o pó, mantendo a qualidade do fertilizante.

Com a implementação de um DOE é possível variar mais do que um fator, permitindo analisar as quais os fatores e interações que influenciam determinada resposta.

O planeamento experimental foi realizado utilizando a ferramenta de Superfície de resposta do Minitab, escolhendo o design central composto configurado como face centrada, que define o valor de α de forma que os pontos axiais coincidissem com os limites superior e inferior de cada fator, ou seja, $\alpha=1$. [51]

Neste caso, os fatores escolhidos foram a dose de revestimento e a dose de talco, sendo que as respostas obtidas foram o índice de caking e a quantidade de pó formada. Para além disso, foram ainda realizados testes de determinação de anti aglomerante, com o intuito de avaliar se o revestimento planeado corresponde ao revestimento que ficou efetivamente medido.

Foram realizados quatro planeamentos de desenhos de experiências diferentes, onde se manteve o produto 7-14-14 FOSKAMONIO AMPOR, mas com a aplicação de quatro tipos de revestimento diferentes: Ryfert 14B, Fluidiram 6171, Freeflow 971 e Emulix 921.

Para os revestimentos Ryfert 14B e Fluidiram 6171, o fator correspondente à dose de revestimento variou entre 1 e 5 L/ton, enquanto a dose de talco variou entre 0 e 10 kg/ton.

Relativamente ao revestimento Freeflow 971, a dose de revestimento variou entre 1 a 5 L/ton, enquanto a dose de talco entre 2 e 10 kg/ton.

Por último, para o Emulix 921, a dose de revestimento variou entre 1 e 5 L/ton e a dose de talco entre 0 e 6 kg/ton.

As amostras de produto foram recolhidas diretamente dos tapetes transportadores presente dentro da instalação de produção, denominada de G4.

Cada vez que, eram alteradas as doses de revestimento e de talco, foi necessário esperar cerca de 7 minutos até que as doses colocadas estabilizassem, para que seja possível recolher as amostras com as doses desejadas. As doses destes dois aditivos eram controladas por um operador na sala de controlo.

Os revestimentos Fluidiram 6171 e Ryfert 14B já se encontravam disponíveis em depósitos integrados ao próprio processo produtivo, o que facilitou a sua aplicação.

Por outro lado, os revestimentos Emulix 921 e Freeflow 971 não dispunham dessa infraestrutura de armazenamento dedicada, sendo necessário recorrer à instalação de pequenos depósitos auxiliares (figura 3.11) que posteriormente foram integrados ao processo de forma adaptada.



Figura 3.11- Depósitos auxiliares de revestimentos: a) Freeflow 971; b) Emulix 921

Relativamente à análise dos resultados, foi realizada a análise de regressão da superfície de resposta com o objetivo de avaliar o efeito simultâneo dos dois fatores em estudo sobre as variáveis. Para tal, procedeu-se ao ajuste de modelos polinomiais que incluíram termos lineares, quadráticos e de interação entre os fatores.

Em seguida, aplicou-se a análise de variância (ANOVA), de modo, a avaliar a significância estatística de cada termo, avaliar a adequação global do modelo e verificar a presença ou não de falta de ajuste. Ainda, foram analisados os coeficientes estimados, assim como, o valor-p de cada termo e as estatísticas de ajuste, de modo a garantir a robustez e a validade do modelo proposto.

Esta abordagem permitiu compreender de que forma, individual e combinada, as variáveis afetam o processo, bem como apresentar uma equação de regressão que possibilite a previsão da resposta dentro de um determinado intervalo experimental.

4 Resultados e discussão

4.1 Validação do método de quantificação de pó

4.1.1 Estudo das variáveis operacionais

4.1.1.1 Pressão da Corrente de ar

A figura 4.1 representa a quantidade de pó acumulada, em quilogramas de pó por tonelada de adubo em função do tempo, para cada nível de pressão e permite observar as diferenças no comportamento da liberação de partículas consoante a pressão da corrente de ar aplicada.

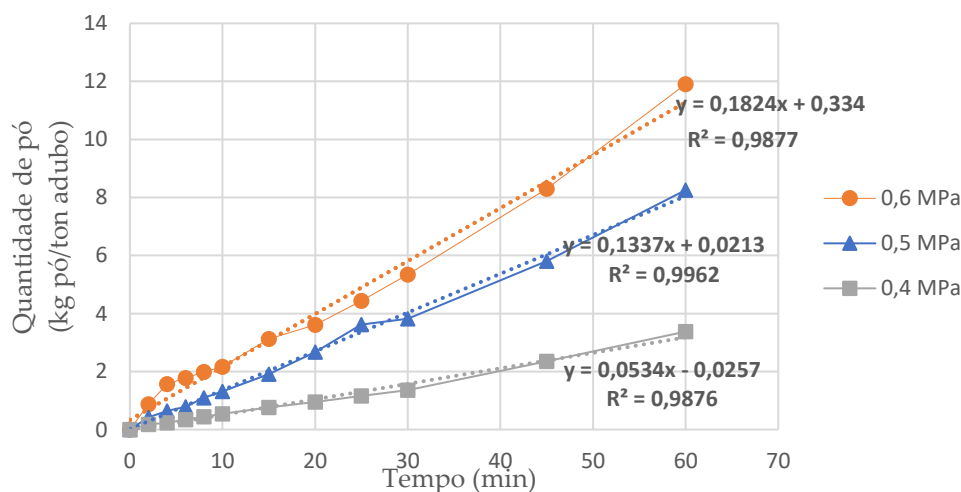


Figura 4.1- Curvas acumulativas de pó libertado em função do tempo para 100 g de amostra e três pressões distintas.

A análise da figura 4.1 permite identificar um impacto significativo da pressão da corrente de ar na liberação de pó ao longo do tempo, nomeadamente na taxa de liberação de pó.

A uma pressão de 0,6 MPa ocorreu um crescimento mais acentuado de massa de pó acumulada, atingindo um valor de cerca de 12 kg/ton ao fim de 60 minutos. Por outro lado, a 0,4 MPa a liberação de pó é bastante mais gradual, com um total acumulado de cerca de 3

kg/ton no mesmo intervalo de tempo. A pressão intermédia de 0,5 MPa, apresenta uma libertação progressiva, mas menos intensa do que a observada com 0,6 MPa.

Nenhuma das curvas mostram sinais claros de uma diminuição de pó libertado acentuada que permita distinguir até que tempo apenas o pó superficial está a ser libertado, no entanto, é possível visualizar que quanto maior a pressão maior é a quantidade de pó libertada.

A pressão de 0,5 MPa, para além de ser a que consta no método interno da SOPAC, demonstra ser a mais adequada para o método, uma vez que, para pressões superiores a pressão do ar pode-se tornar inconstante, ocorrendo várias variações, devido a condições operacionais da própria fábrica. Por outro lado, a uma pressão de 0,4 MPa, a fluidização é mais limitada, tendo em conta que, não há um movimento significativo dos grânulos e consequentemente a libertação de pó pode ser limitada.

4.1.1.2 Massa da amostra

Estudo do comportamento de uma amostra reduzida

A figura 4.2 que representa a quantidade de pó acumulado em função do tempo para uma amostra de 10g.

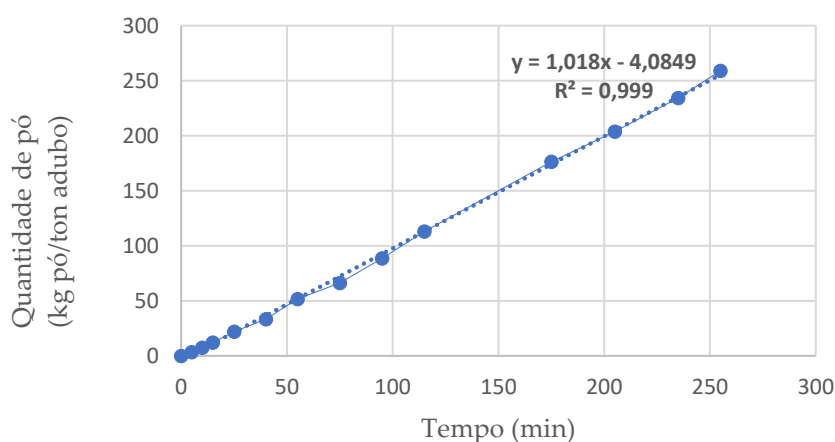


Figura 4.2- Curva acumulativa da quantidade de pó libertada em função do tempo para uma amostra de 10 g

Os resultados obtidos revelam uma relação aproximadamente linear entre o tempo de ensaio e a quantidade de pó acumulado no filtro, onde mesmo após um longo intervalo de tempo, até aos 255 minutos, a quantidade de pó continua a aumentar sem sinais evidentes de uma diminuição do pó libertado.

Este comportamento pode ser justificado pelo facto de, tratando-se de uma massa reduzida de amostra, os grânulos estarem mais expostos individualmente ao fluxo de ar, o que

aumenta a área de superfície em contacto com o meio abrasivo. Este facto, promove uma abrasão mais intensa dos grânulos, resultando numa libertação contínua e prolongada de partículas finas ao longo do tempo.

Como não se verifica uma estabilização clara da quantidade de pó acumulado ao longo do tempo, ao contrário do que seria esperado, é reforçada a necessidade de definir um tempo de ensaio para o método. Por outro lado, a utilização de uma amostra reduzida de 10 g, pode afetar de forma significativa a libertação de pó, pelo que não pode ser considerada para futuros testes.

Comparação entre a utilização de diferentes massas de amostra

Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.3 que representa a quantidade de pó acumulado em função do tempo para cada uma das massas testadas.

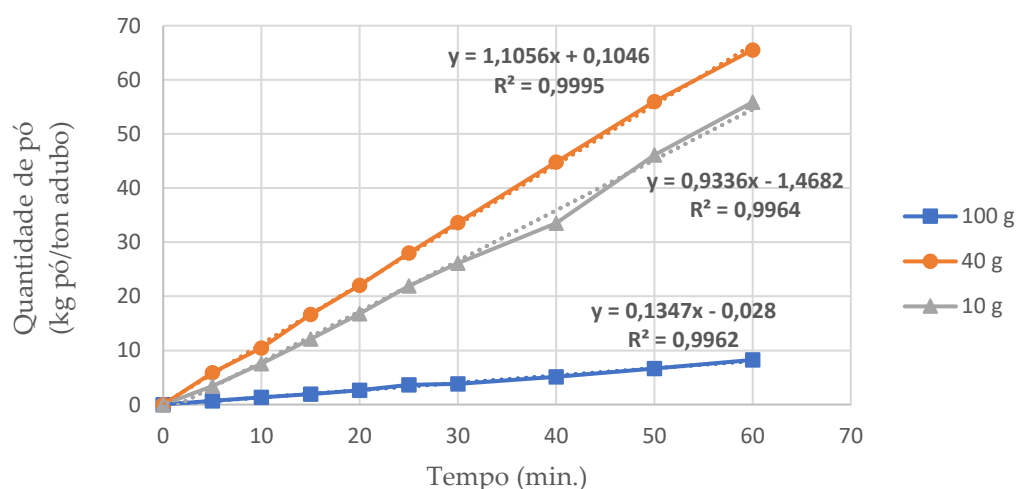


Figura 4.3- Curvas acumulativas da libertação de pó em função do tempo a 0,5 Pa e 3 massas de amostra distintas: 100, 40 e 10 g.

Verificou-se que a amostra com massa de 40 g apresentou a maior libertação acumulada de pó, atingindo aproximadamente 65 kg pó/ton adubo em 60 minutos. Em comparação com a amostra de 10 g que registou uma libertação de pó, ligeiramente inferior, cerca de 55 kg pó/ton adubo. Por outro lado, a amostra de 100 g apresenta um comportamento com valores mais baixos ao longo de todo o ensaio atingindo apenas cerca de 8 kg pó/ton adubo.

Este comportamento pode ser explicado por diversos fatores relacionados com a interação entre partículas, neste caso, grânulos e o fluxo de ar. No caso das massas mais reduzidas (10 g e 40 g), a menor quantidade de grânulos expostas ao ar promove a exposição individual dos grânulos ao ar e conseqüentemente, uma maior abrasão superficial.

Durante a realização dos ensaios de 10 g 40 g, observou-se um movimento dos grânulos significativamente superior no interior do leito fluidizado, comparativamente com o ensaio de 100 g de amostra.

Tal facto, evidencia que uma menor quantidade de material permite que os grânulos se movimentem mais sob a corrente de ar, promovendo colisões mais frequentes e uma abrasão superficial mais acentuada, favorecendo a libertação de partículas finas durante o ensaio, que podem sobrestimar a quantidade de pó efetivamente presente no produto final.

Em contraste, no ensaio com 100 g, a quantidade de massa de partículas presente é significativamente superior, o que reduz a mobilidade dos grânulos no leito e, conseqüentemente, pode reduzir a libertação de partículas finas inicialmente presentes. Por outro lado, este mesmo fator contribui para minimizar a formação de pó induzida por abrasão durante o ensaio.

Assim, embora possa subestimar ligeiramente o teor real de pó existente, a utilização de 100 g revela um comportamento menos influenciado por efeitos da interação de partículas. Esta massa proporciona também uma maior representatividade da amostra, devido à heterogeneidade da mesma.

Pelos motivos anteriormente enunciados, nomeadamente a maior representatividade da amostra e a menor influência da abrasão entre partículas, e uma vez que, não foi possível observar de forma evidente a diminuição de libertação de pó para as diferentes massas, decidiu-se manter a abordagem já adotada pela SOPAC. Como tal, optou-se por definir uma massa de 100 g.

4.1.1.3 Tempo do teste

Sulfactive 8-12-20 (ureico) com revestimento Ryfert 14B

Os resultados obtidos para o produto Sulfactive 8-12-20 (ureico) com revestimento Ryfert 14B encontram-se na figura 4.4 que representa a quantidade de pó acumulado em quilogramas de pó por tonelada de adubo para este mesmo produto.

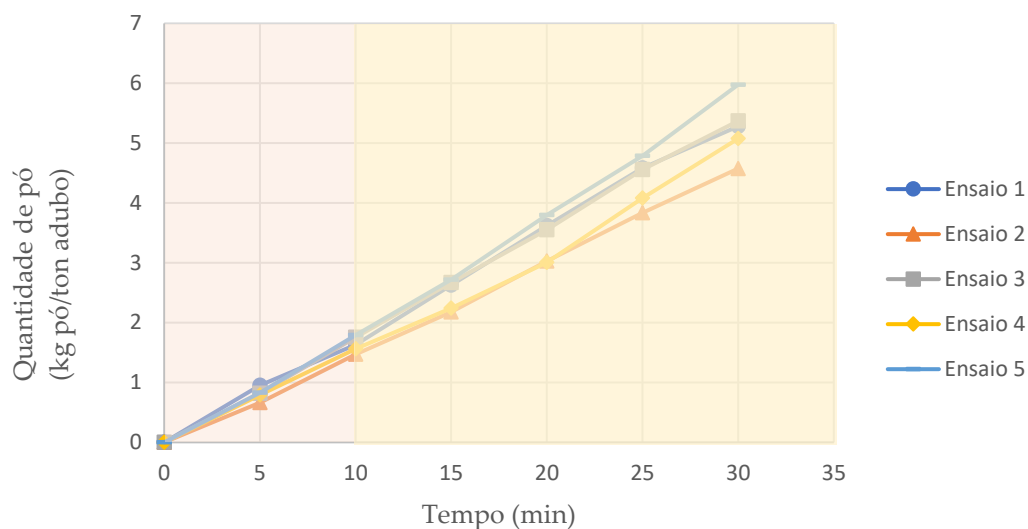


Figura 4.4- Curva acumulativa do pó libertado em função do tempo para 5 repetições

A figura 4.4 mostra que até aos 10 minutos ambos os ensaios apresentam um comportamento similar, no entanto, a partir desse mesmo tempo as curvas já começam a dispersar mais entre si, o que poderá refletir pequenas variações no comportamento do produto ou até na execução experimental.

O ensaio 2 apresenta o valor mais baixo ao longo do tempo, enquanto o ensaio 1 apresenta o valor mais alta de pó acumulado, contudo a diferença entre os mesmos aos 30 minutos não ultrapassa 1,5 kg pó/ton adubo.

A tabela 4.1 representa os valores médios obtidos para a quantificação de partículas libertadas ao longo do tempo, assim como, os respetivos desvios padrões e os coeficientes de variação (CV%), sem considerar a acumulação.

Tabela 4.1- Média de pó, desvio padrão e coeficiente de variação associados a cada tempo (min), sem considerar a acumulação de valores.

Tempo (min)	Quantidade de pó média entre réplicas (kg/ton)	Desvio padrão	CV (%)
5	0,81	0,10	12,7
10	0,87	0,10	11,0
15	0,85	0,14	16,8
20	0,91	0,12	13,6
25	0,97	0,10	10,4
30	0,89	0,20	23,0

A partir da análise da tabela 4.1, verifica-se que nos primeiros 10 min, os valores médios de pó libertado situam-se entre 0,81 kg/ton (aos 5 min.) e 0,87 kg/ton (aos 10 minutos), com coeficientes de variação relativamente baixos (12,7% e 11,0%, respetivamente). Este resultado sugere que, nesta fase inicial, a dispersão entre réplicas é reduzida. O coeficiente de variação perto de 10% confirma que a libertação de partículas até aos 10 minutos é relativamente consistente.

A partir dos 10 minutos, há uma maior dispersão entre réplicas, nomeadamente aos 15 e 30 minutos onde o coeficiente de variação é de 16,8% e 23%, respetivamente.

A figura 4.5 representa a quantidade de pó acumulada em função do tempo assim como a equação de regressão associada a cada uma das fases identificadas, tendo em conta as cinco repetições realizadas.

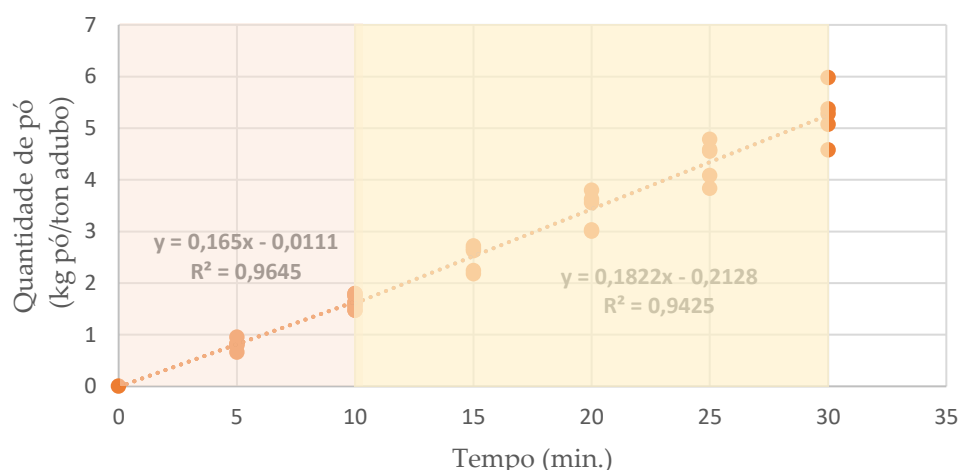


Figura 4.5- Quantidade de pó acumulada em função do tempo considerando os 5 ensaios: fase 1 (≤ 10 min) e fase 2 (> 10 min)

A tabela 4.2 mostra as equações de regressão obtidas, assim como, os respetivos coeficientes de determinação para ambas as fases.

Tabela 4.2- Equações de regressão e respetivos coeficientes de determinação para as duas fases consideradas: fase 1 (≤ 10 min) e fase 2 (> 10 min)

	Fase 1 (até aos 10 min.)	Fase 2 (a partir dos 10 min.)
Equação de regressão	$y = 0,165x - 0,0111$ (4.1)	$y = 0,1822x - 0,2128$ (4.2)
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9645	$R^2 = 0,9425$

A partir da análise da figura 4.5 conjuntamente com a tabela 4.2, é possível verificar que a libertação de pó acumulada em função do tempo sugere a existência de duas fases distintas evidenciadas pelos modelos de regressão linear ajustados.

A primeira fase, apresenta uma equação de regressão com um coeficiente de determinação elevado ($R^2=0,9645$), o que evidencia um ajustamento muito satisfatório do modelo aos dados experimentais. Esta fase também apresenta uma menor variabilidade, uma vez que, há menos dispersão.

Na segunda fase, a equação de regressão apresenta um declive ligeiramente superior (0,1822), e ainda um coeficiente de determinação menor em relação à primeira fase ($R^2=0,9425$). Como tal, a fase 2 é caracterizada pela existência de maior variabilidade dos dados (maior dispersão), o que mostra um fenómeno menos uniforme com mais flutuações ao longo do tempo. Para além disso, o declive da fase 2 (0,182) é superior ao declive da fase 1 (0,165), ou seja, a velocidade de libertação de pó é mais baixa na fase inicial em relação à fase subsequente.

Com base nos resultados, é possível colocar a hipótese de que a libertação de pó nos primeiros 10 min é predominantemente devido ao pó superficial, tendo em conta, que os resultados apresentam um comportamento mais controlado. Após esse tempo ocorre uma fase de transição, onde se verifica um comportamento mais variável e um aumento da velocidade de libertação de partículas que poderá estar associado à libertação de pó derivado do desgaste mecânico e abrasão das partículas, induzido pelo atrito e contacto prolongado.

Contudo, é importante salientar que não existem indícios experimentais suficientes para estabelecer essa diferenciação de forma concreta. Esta interpretação, constitui apenas uma hipótese baseada no comportamento experimental observado, para complementar esta hipótese seria necessário realizar, por exemplo, a caracterização das partículas libertadas em cada fase.

De modo a avaliar a variabilidade entre as repetições, foi analisada a quantidade de pó de cada ensaio individual, sem acumulação, de modo, a observar o comportamento de cada ensaio separadamente.

A figura 4.6 mostra a relação entre a libertação de pó ao longo do tempo, sem considerar a acumulação. Esta abordagem permitiu verificar se o declive da quantidade de pó se mantém constante, diminui ou aumenta ao longo do tempo, evidenciando as flutuações entre repetições que não são visíveis nos gráficos acumulativos.

Quando o declive é negativo significa que houve uma diminuição da libertação de partículas, enquanto se for positivo ocorreu o aumento dessas partículas.

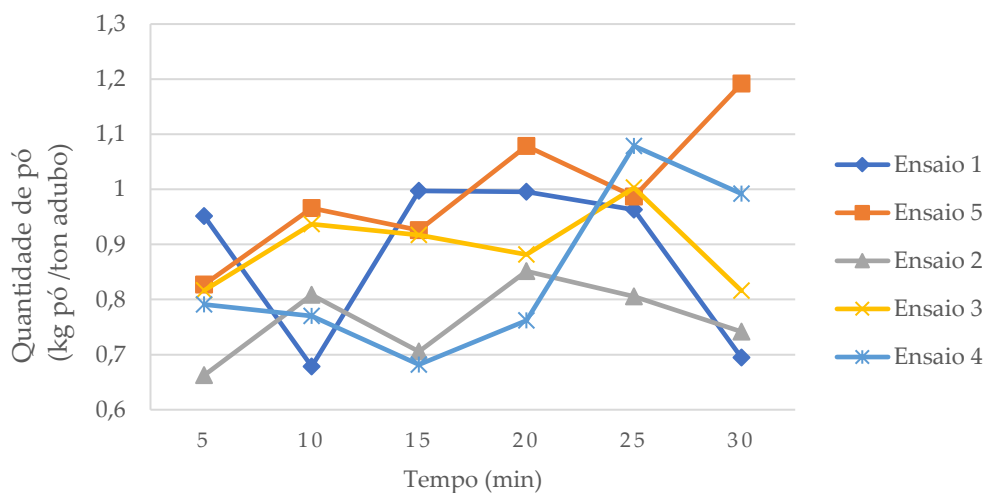


Figura 4.6- Pó libertado em função do tempo para os 5 ensaios realizados

A análise da figura 4.6 evidencia que, mesmo dentro do mesmo intervalo de tempo e para repetições idênticas, existem pequenas flutuações entre os pontos.

A presença de diferenças entre repetições ilustra que pequenas variações experimentais, como o contacto entre partículas, assim como, o seu desgaste, influenciam a libertação momentânea de pó. Como tal, isto reforça a necessidade de considerar várias repetições na análise de uma determinada amostra.

Sulfactive 7-14-14 com revestimento Freeflow 746

De modo a verificar que para outro tipo de produto se verifica o mesmo comportamento observado anteriormente, foi realizada a mesma análise para o Sulfactive 7-14-14 com revestimento Freeflow 746. A figura 4.7 apresenta a evolução da quantidade de pó acumulado ao longo do tempo para as diferentes réplicas realizados para esse mesmo produto.

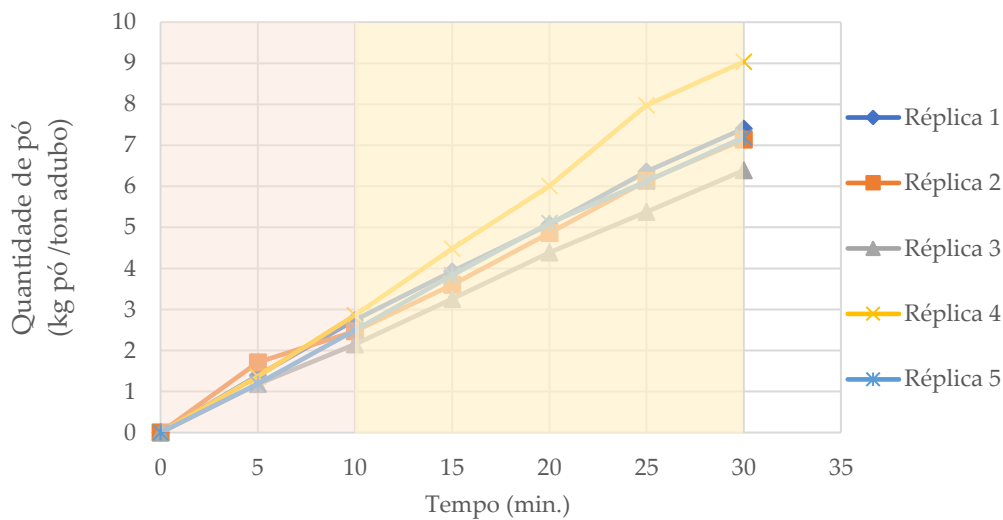


Figura 4.7- Curva acumulativa de pó libertado em função do tempo para 5 repetições.

A partir da análise do gráfico observa-se que à semelhança do caso anterior, existe a distinção entre duas fases: até aos 10 minutos e após esse tempo. Até aos 10 minutos, as curvas das réplicas seguem trajetórias muito próximas, indicando um comportamento homogêneo entre ensaios. A partir desse tempo, as curvas começam a divergir entre si, indicando variações na velocidade de libertação de pó entre réplicas.

A figura 4.8 mostra as equações de regressão associadas a ambas as fases: fase 1 (até aos 10 min.) e fase 2 (a partir dos 10 min.).

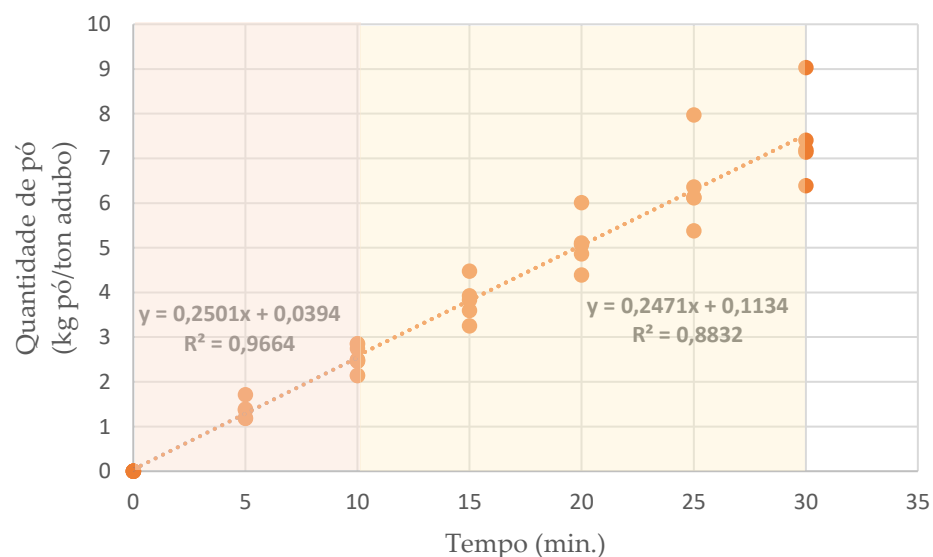


Figura 4.8- Distinção entre equações de regressão até e após os 10 min.

Na fase 1 (0-10 min.), a equação de regressão obtida foi $y = 0,2501 x + 0,039$ com um coeficiente de determinação elevado ($R^2=0,966$), evidenciando um ajustamento muito bom aos resultados.

Na fase 2 (após 10 minutos), a equação de regressão obtida foi $y = 0,247 x + 0,113$ com um coeficiente de determinação ligeiramente inferior ($R^2=0,883$).

O declive permanece positivo e muito semelhante ao da fase 1, indicando que a taxa de libertação de pó não se alterou significativamente nesta fase.

Em termos de dispersão, o valor ligeiramente mais baixo de R^2 na fase 2 indica que existe alguma variabilidade entre repetições, como foi observado no primeiro adubo.

Os resultados para este segundo adubo mostram que a distinção em duas fases se mantém, mas com uma transição menos evidente entre fases, caracterizada por uma diferença de declives menos acentuada.

Com base nos resultados obtidos para ambos os adubos, verifica-se a existência de duas fases distintas, até e após os 10 minutos. Contudo, como já foi referido, não é possível assegurar apenas com base nas evidências observacionais que a primeira fase é relativa exclusivamente à libertação de partículas mais superficiais, enquanto a fase posterior refere-se a uma libertação de partículas maioritariamente proveniente da abrasão prolongada das partículas. Assim, na primeira fase há a hipótese de que também possa existir libertação de partículas provenientes deste desgaste mecânico, uma vez que, o mesmo é difícil de evitar.

Tendo em conta, as evidências observadas, até aos 10 minutos os resultados mostram uma alguma consistência e uma menor dispersão em relação aos tempos subsequentes pelo que o tempo de duração do teste será definido até aos 10 minutos.

4.1.2 Análise da variabilidade e limitações do método

Ao longo da execução de vários testes de fluidização ao longo deste trabalho, foram detetadas algumas limitações do método que podem contribuir para a variabilidade dos resultados obtidos.

A primeira evidência observada consiste no facto da existência de fugas de ar no topo do equipamento, ou seja, nem todo o caudal é conduzido adequadamente pela rede metálica onde se encontra o filtro. Certa parte do ar escapa pelas bordas do topo do equipamento, o que pode comprometer a eficiência da retenção de partículas no filtro e introduzir incerteza nos resultados obtidos.

Outra limitação do método é que ao ser retirado o filtro, devido à sua saturação, partículas finas retidas podem desprender-se, caindo novamente e comprometendo a quantificação da massa total de pó libertado.

Por outro lado, certa fração das partículas finas libertadas não alcança o filtro localizado no topo da coluna, estas aderem às paredes de vidro da coluna, o que resulta numa subestimação adicional da quantidade de pó libertado.

A figura 4.9 mostra a acumulação de pó libertado na coluna de vidro após alguns minutos de utilização. Assim, a mesma deve ser lavada, de forma simples, com recurso a água e papel, sempre que for alterada a amostra.



Figura 4.9- Pó acumulado nas paredes da coluna

Outra observação relevante foi que produtos pegajosos tendem a aderir às paredes da coluna de vidro, impedindo a fluidização correta dos grânulos. O movimento do material fica limitado, reduzindo a libertação de partículas e afetando a representatividade dos resultados obtidos (figura 4.10). Estas características são típicas de produto que poderá vir a causar caking.

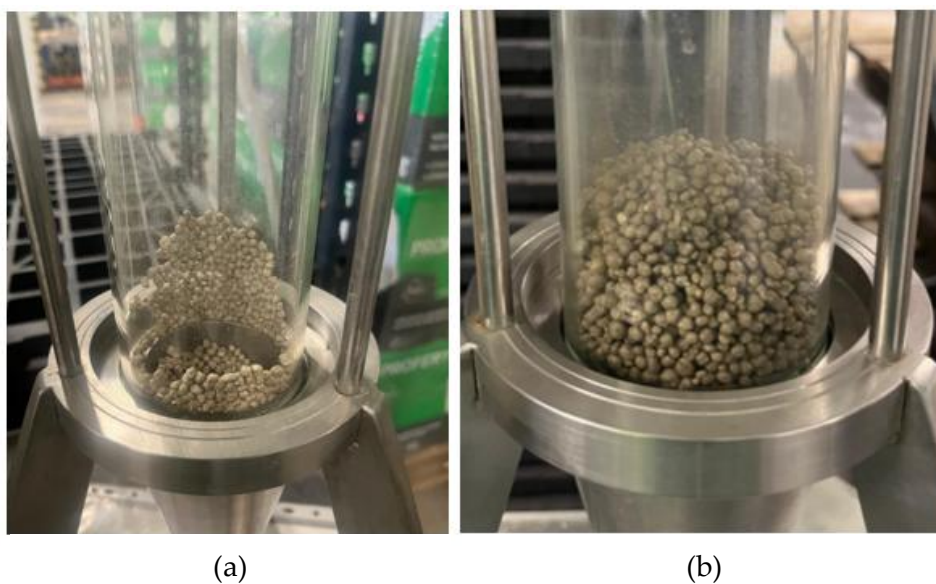


Figura 4.10- Produto com textura pegajosa: a) Produto colado às paredes; b) Movimento constrangido das partículas à textura pegajosa

Por outro lado, se o adubo estiver exposto durante bastante tempo a uma fluidização constante, este partir-se-á devido à interação entre os grânulos e desgaste dos mesmos, o que provoca a degradação do mesmo. A figura 4.11 mostra um exemplo disso mesmo, onde a fluidização durou cerca de 30 minutos.



Figura 4.11- Partículas finas produzidas após abrasão das partículas devido ao tempo prolongado de teste

4.2 Escala de pó

A tabela 4.3 mostra os resultados da quantidade de pó obtidos para cada produto em kg de pó por tonelada de adubo. Os resultados foram obtidos recorrendo ao teste de quantificação de pó descrito no subcapítulo 3.2.1.3.

De notar que, estes valores foram obtidos com recurso a um papel de filtro de 2 μm . Caso for utilizado outra medida, os resultados serão afetados.

Tabela 4.3- Pó libertado em diferentes tipos de produto (Parte 1/2)

Amostra	Tulha	Designação do produto	Quantidade de pó (kg/ton)
1	B05	NPK 14-10-16 XTRA	5,51
2	B06	NLS (10-10-22)	9,57
3	B07	SULFACTIVE (18-6-6 U)	14,62
4	B04	FK 7-21-7	1,46
5	B03	NC6 10-20-8	3,59
6	B09.1	NERG 7 6-8-25	4,65
7	B10.1	MASTER 13 5-15-5	4,27
8	B11	NPK 15-15-15	10,00
9	B13	NPK 15-15-15	5,22
10	A14	AMICOTE CORBIGRAN	8,06
11	A17	AMPOR 7-14-14	0,96
12	A12	FK 132 (8-20-12)	1,25
13	A7	FK 111 CAMPEAO	0,82
14	A13	AMPOR 7-14-14	2,69
15	A16	FK 132 (8-20-12)	1,04
16	A2	SULFACTIVE 7-14-14 S/N	5,22
17	B13	NG COMPLETE 13-24-0	2,71
18	A11	NG COMPLETE 20-12-0 Z	7,27
19	A3	NPK 15-15-15	4,89
20	B1	Superfosfato 18%	0,85

Tabela 4.3- Pó libertado em diferentes tipos de produto (Parte 2/2)

Amostra	Tulha	Produto	Quantidade de pó (kg/ton)
21	B4	FK 7-21-7	0,52
22	C13	FK 8-24-8	2,33
23	C5	NPK 15-15-15	3,82
24	C7	Superfosfato 18%	2,62
25	C12	NPK 15-15-15	7,26
26	C3	NPK 15-15-15	5,96
27	C10	NC 8-12-12	2,74
28	C15	FK 132 (8-20-12)	0,90
29	C11	NC1 0-10-17	1,70
30	C13	SULFACTIVE 8-12-20 U	1,77
31	C1	P 44	1,40

Com base nos dados relativos à quantidade de pó recolhidos para cada adubo, foi construído um histograma com curva de frequência relativa acumulada (figura 4.12).

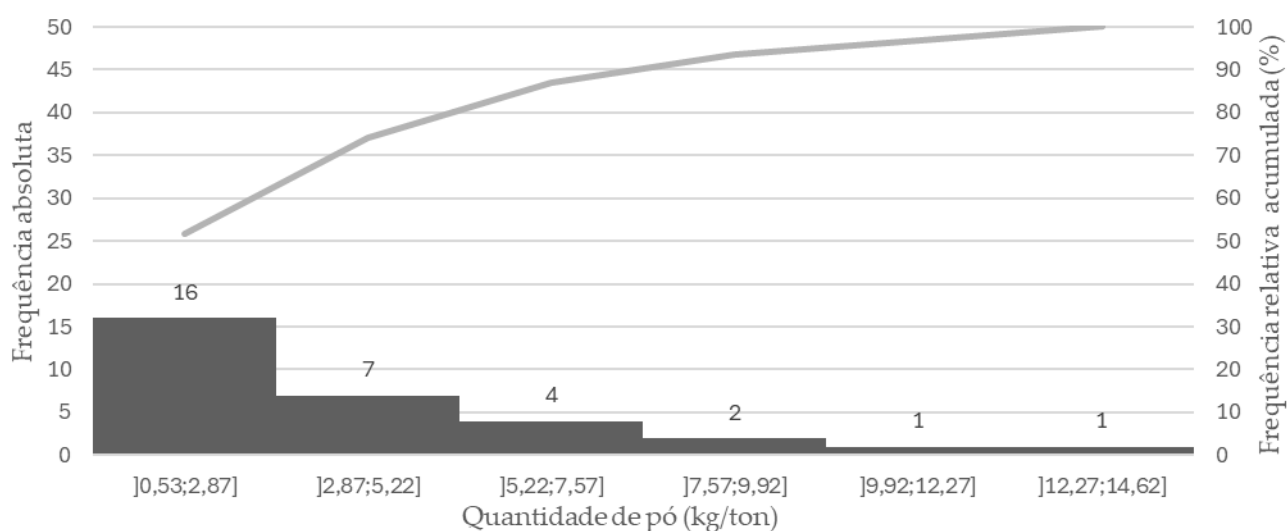


Figura 4.12- Histograma do pó libertado nos vários tipos de adubo

O histograma da figura 4.12 apresenta a distribuição da quantidade de pó (kg/ton) obtida em diferentes adubos armazenados em tulha.

Observa-se que a maioria das amostras apresenta valores relativamente baixos de pó: 16 amostras situam-se no primeiro intervalo, entre 0,52 e 2,87, concentrando-se aqui a maior frequência. De seguida, o intervalo entre 2,87 e 5,22 kg/ton, com 8 ocorrências, e a partir deste intervalo registam-se frequências progressivamente menores para classes caracterizadas com maior quantidade de pó. Apenas uma amostra ultrapassa os 12 kg/ton.

A curva de frequência cumulada mostra que aproximadamente 70% das amostras apresentam menos de 5 kg/ton de pó.

Apenas uma minoria de casos apresenta valores mais elevados, que podem estar associados a condições específicas de produção.

Este resultado mostra que, poderá haver lotes com teores de pó mais elevados. Estes valores podem indicar falhas no processo de fabrico, como por exemplo, baixa dureza dos grânulos, dose de revestimento inadequada, dose excessiva de talco, ou até mesmo armazenamento prolongado.

Assim, este histograma reforça o quão importante é a aplicação do método de fluidização para monitorização e identificação de lotes com quantidades excessivas de pó e que podem vir a ser uma reclamação por parte do consumidor final.

Com base nos dados recolhidos da quantidade de pó libertado foram determinados certos indicadores estatísticos (tabela 4.4).

Tabela 4.4- Média e desvio padrão amostral dos valores de pó

Desvio Padrão (σ) (kg/ton)	3,31
Média (μ) (kg/ton)	4,05

Com objetivo de criar uma escala que permita classificar a qualidade do produto, foi realizada uma classificação categórica com base nas frequências obtidas.

A escala permite classificar o fertilizante com base na quantidade de pó produzida e tem de ser simples, prática e adequada para o uso interno na SOPAC. Por fim, a escala obtida está presente na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Escala de pó para classificar o produto

Classificação	Frequência	Quantidade de pó (kg/ton)
Bom	Alta	< 3
Aceitável	Moderada	3 – 6
Alerta	Baixa	6 – 9
Impróprio	Baixa	> 9

É importante ter em conta que esta escala foi realizada tendo em conta os valores obtidos para produtos armazenados em tulha.

Os produtos quando estão já armazenados, estão sujeitos a fatores exteriores, que podem aumentar a quantidade de pó, nomeadamente, pó que é levantado pelas máquinas transportadoras e que acaba por se depositar em cima do produto armazenado. Isto ocorre com maior gravidade quanto mais tempo estiver o adubo em tulha sujeito a estas condições.

Apesar de, ao serem recolhidas as amostras, ter havido o cuidado que não retirar amostras de produto na superfície do empilhamento, as mesmas, ainda assim podem estar influenciadas pelo pó que circula.

É esperado que ao analisar a quantidade de pó a uma amostra recolhida diretamente dos tapetes transportadores (antes de chegarem à tulha), tenham menos pó associado e, por isso, é necessário ter em conta esse fator para a utilização desta escala.

Por exemplo, se uma amostra acusou 6 kg/ton (aceitável para a escala criada) de pó e foi retirada diretamente das passadeiras transportadoras, pode já estar em risco de ser um produto alerta ou até mesmo impróprio.

4.3 Aplicação do método de quantificação de pó na rotina de controlo de qualidade e análise estatística

Na aplicação do método de quantificação de pó foi considerado apenas um lote industrial como descrito no subcapítulo 3.5. A tabela 4.6 mostra os dados obtidos para os respetivos testes utilizados.

Tabela 4.6- Resultados resultantes do controlo de qualidade da fábrica e teste de pó

Humidade 105 °C (%)	Revestimento (g/ton)	Índice caking (kgf)	Dureza média (kgf/cm²)	Quantidade de pó (kg/ton)
2,3	4440	0	4,1	0,75
1,4	3973	0,2	3,7	0,19
2,3	4103	0	3,1	0,21
1,6	6423	0	3,2	0,33
1,7	3427	0	3,1	0,24
2,1	3943	0	2,4	1,34
2	5973	0	3,3	0,10

De modo, a perceber tendências e relações entre variáveis associadas às características de qualidade física do produto final, foram construídas figuras que mostram essas mesmas relações.

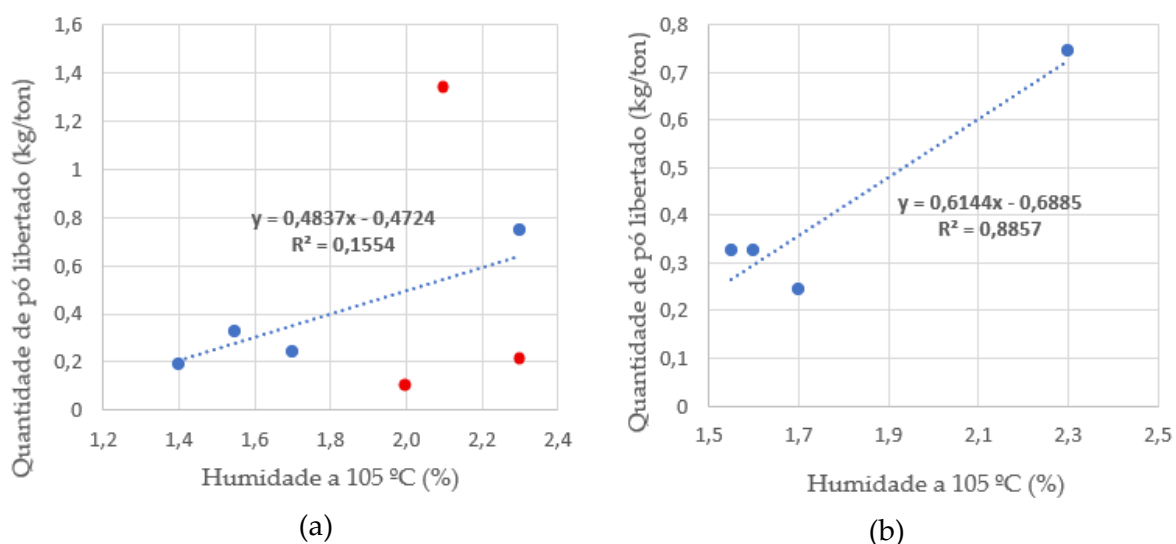


Figura 4.13- Pó libertado em função da humidade a 105 °C (%): a) com pontos discrepantes incluídos; b) sem pontos discrepantes.

A figura 4.13 apresenta o gráfico de dispersão entre a humidade determinada a 105 °C (%) e a quantidade de pó (kg/ton).

A figura mostra uma tendência positiva, isto é, valores mais elevados de humidade estão associados a uma maior formação de pó. No entanto, verifica-se alguma dispersão e um coeficiente de determinação baixo ($R^2 = 0,155$), pelo que, foram retirados os pontos discrepantes representados a vermelho na figura 4.13 a) e obteve-se a figura 4.13 b). Após a exclusão destes pontos obteve-se uma $R^2 = 0,886$, um ajuste é considerado bom, uma vez que a maioria da variação é explicada pela regressão.

Pela análise da figura 4.13 b) verifica-se uma tendência de comportamento, onde uma maior humidade tende a provocar também uma maior libertação de partículas finas. No entanto, o baixo coeficiente de determinação obtido sugere que estas duas variáveis não possuem um comportamento completamente linear.

Assim, embora a humidade influencie a quantidade de pó, é necessário considerar outros fatores que avaliem a qualidade do produto.

A figura 4.14 apresenta a relação da quantidade de pó libertado em função da quantidade de revestimento.

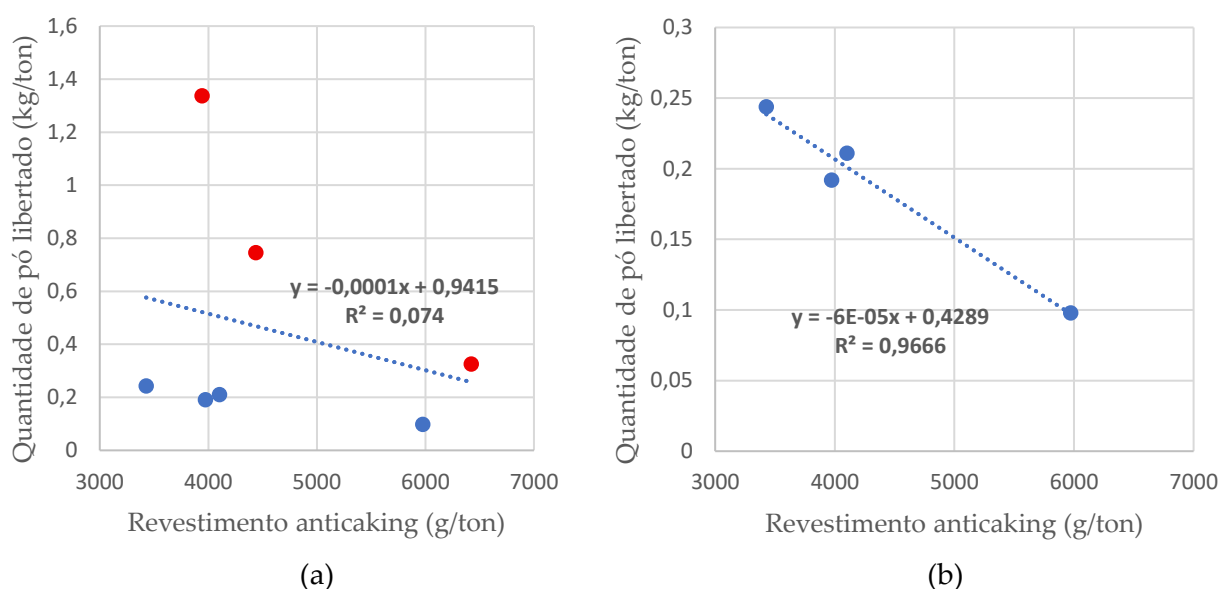


Figura 4.14- Pó libertado em função da quantidade de revestimento anticaking: a) com pontos discrepantes incluídos; b) sem pontos discrepantes

A partir da análise da figura 4.14 a) é possível visualizar que o modelo da regressão linear da quantidade de pó libertado em função do revestimento anticaking apresenta um declive negativo, indicando que o aumento do revestimento provoca a diminuição da quantidade de pó. Contudo, o R^2 obtido é de 0,074, um valor baixo, pois indica que o modelo explica pouca variabilidade do modelo.

De modo a melhorar o ajuste, foram retirados 3 pontos discrepantes assinalados a vermelho na figura 4.14 a) e após o ajuste obteve-se a figura 4.14 b). O após ajuste obteve-se um $R^2 = 0,967$, um valor que indica um bom ajuste dos dados ao modelo.

A tendência manteve-se, isto é, ainda assim quanto mais revestimento o produto tiver menor será a quantidade libertada.

A correlação encontrada está de acordo com o efeito esperado do revestimento, que tem como função reduzir a fricção entre os grânulos e proteger o mesmo, o que limita a libertação de partículas finas.

Contudo, também se observa uma variação nos resultados, com valores de pó mais elevados em níveis intermédios de revestimento, o que sugere mais uma vez, que este parâmetro não explica de forma isolada a libertação de pó.

A figura 4.15 representa a relação entre a dureza média dos grânulos e a quantidade de pó.

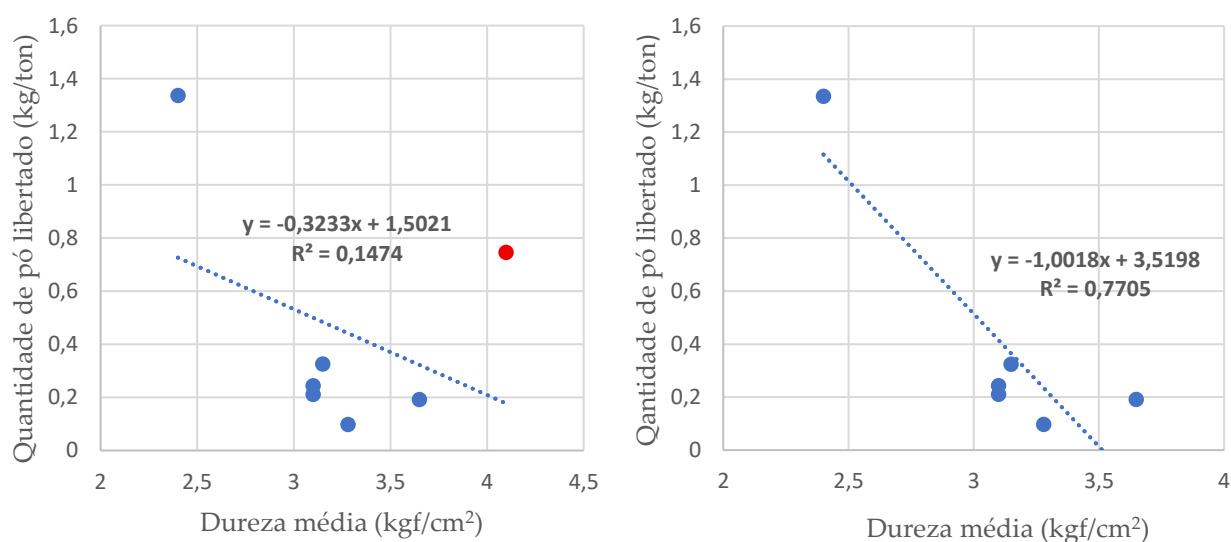


Figura 4.15- Pó libertado em função da dureza média: a) com pontos discrepantes incluídos; b) sem pontos discrepantes

A figura 4.15 a) mostra uma correlação negativa entre as duas variáveis, ou seja, quanto maior a dureza média dos grânulos, menor é a quantidade de pó libertado.

Apesar da tendência geral, o R^2 é igual a 0,147, um valor baixo, o que mostra que a equação de regressão obtida tem a capacidade de explicar pouca variabilidade dos dados.

De forma a obter um melhor ajuste dos dados, foi retirado um possível outlier que está identificado a vermelho e obteve-se a figura 4.15 b). Este foi excluído e foi obtido um $R^2 = 0,771$, um valor que explica a maior parte da variabilidade observada e, como tal, representa um melhor ajuste do modelo aos dados.

Após o ajuste, a tendência manteve-se, o que seria expectável, uma vez que, grânulos mais duros, apresentam maior resistência à abrasão e fragmentação, e consequentemente, menor tendência para a libertação de partículas finas.

De forma geral, os pontos discrepantes encontrados em todas as análises realizadas anteriormente, podem estar associados à influência de outros fatores inertes ao processo, nomeadamente, a variabilidade intrínseca ao método de quantificação do pó ou até mesmo oscilações no processo produtivo, como as paragens registadas durante o fabrico do lote.

A figura 4.16 mostra a evolução da quantidade de pó em função das amostras recolhidas (que estão por organizadas por ordem de recolha) ao longo do lote de produção.

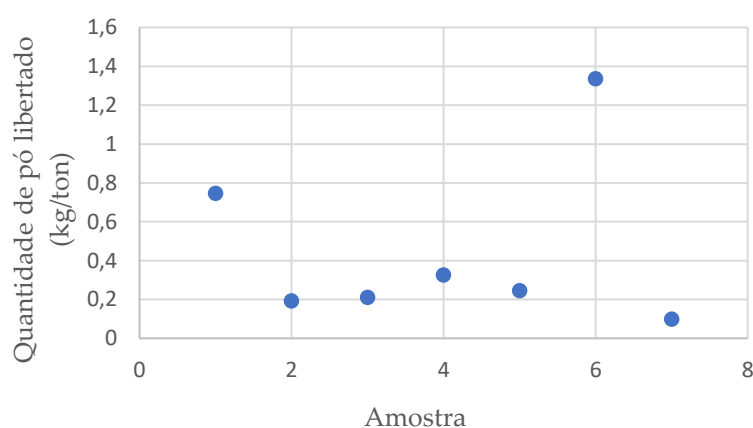


Figura 4.16- Pó libertado nas várias amostras do mesmo lote de adubo.

A partir da figura 14.6, é observável que a quantidade de pó não é constante, ocorrendo oscilações entre os diferentes momentos de recolha.

A maioria das amostras apresenta os valores de quantidade de pó dentro de um intervalo que varia entre sensivelmente 0,1 e 0,33 kg/ton. Ainda assim, observa-se dois pontos que aparentam ser mais discrepantes a este intervalo, nomeadamente, os pontos relativos a 0,75 e 1,34 kg/ton, que podem estar associados a variações nas condições do processo produtivo.

As causas que podem gerar esta discrepância observada estão relacionadas com a influência de várias variáveis que, como já demonstrado anteriormente, têm impacto direto na libertação de pó, nomeadamente a dureza do grânulo, o teor de humidade e a quantidade de revestimento anticaking, fatores que podem variar ao longo do processo produtivo e afetar significativamente o resultado. Para além disso, a dose de talco também constitui um fator relevante, uma vez que, pode variar ao longo do processo produtivo do lote de produto.

De forma geral, a figura permite aferir que, apesar da ocorrência alguns valores mais discrepantes, o processo apresenta uma tendência para valores relativamente baixos e estáveis de pó na maioria das amostras, o que é positivo para a consistência do produto.

Ainda assim, a recolha de mais amostras, iria reforçar a robustez da análise e assegurar que as conclusões obtidas refletem de forma fidedigna o comportamento do lote.

4.4 Análise do DoE e método superfície de resposta

Foram realizados quatro desenhos de experiências diferentes ao mesmo produto, 7-14-14 Foskamónio Ampor, no entanto, testaram-se diferentes revestimentos. Os revestimentos testados foram: Ryfert 14B, Fluidiram 6171, Freeflow 971 e Emulix 921.

4.4.1 Resultados observacionais

Durante o processo de recolha das amostras foi possível observar que para algumas amostras, nomeadamente, as que não continham talco e doses altas de revestimento, o produto encontrava-se pegajoso e aderiu às mãos, como mostra a figura 4.17.



Figura 4.17- Aderência dos grânulos à mão indicando material pegajoso

Por outro lado, é possível distinguir quando um determinado produto possui uma elevada ou baixa quantidade de talco.

Por exemplo, na figura 4.18 a), o produto apresenta uma cor mais escura, logo possui uma dose baixa de talco, em contrapartida, na figura 4.18 b), o produto apresenta uma cor mais clara, o que indica que contém uma dose mais elevada de talco.



Figura 4.18- Amostras recolhidas: a) dose de talco baixa; b) dose de talco elevada.

4.4.2 Produto com revestimento Ryfert 14B

Para a realização do desenho de experiências foram considerados dois fatores: a dose de revestimento e a dose de talco.

De forma a averiguar se a dose de revestimento planeada foi efetivamente a dose aplicada, foram realizadas análises às amostras de cada ensaio, de modo, a determinar a dose efetivamente retida. Posteriormente, compararam-se as doses de revestimento planeadas com as doses medidas, de modo, a verificar a presença de valores que sejam considerados discrepantes: definiu-se uma discrepância máxima aceitável de superior a 1 L/ton e inferior a -1 L/ton em relação ao valor planeado.

A figura 4.19 representa a relação entre a dose de revestimento medida e a dose planeada, com base num gráfico de identidade.

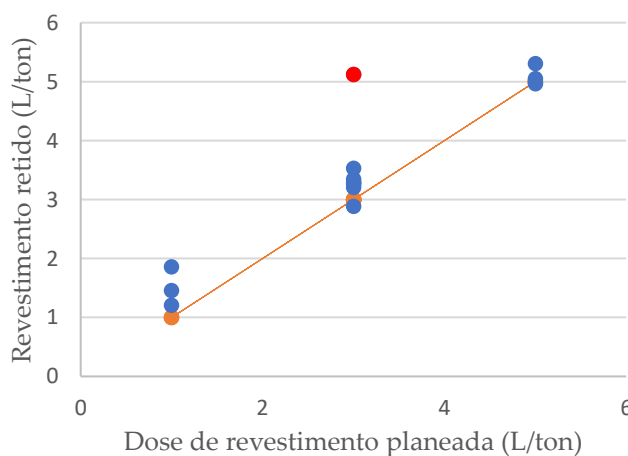


Figura 4.19- Comparação entre a dose de revestimento prevista e retida (Ryfert 14B).

Posto isto, o ensaio 1 foi considerado um outlier (ponto a vermelho), uma vez que, o valor efetivamente determinado de revestimento é de 5 L/ton ao invés de 3 L/ton como planeado (uma diferença de -2 L/ton).

Assim, de modo, a proporcionar uma maior veracidade e confiabilidade dos resultados, para as análises que se seguem, no ensaio 1 foi considerado como dose de revestimento o valor de 5 L/ton. A tabela 4.7 apresenta os valores considerados para análise do desenho de experiências efetuado.

Tabela 4.7- DoE realizado: fatores e respostas obtidas (Ryfert 14B).

Ensaio	Fatores		Respostas	
	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (Kg/ton)	Pó (kg/ton)	Caking (kgf)
1	5	10	0,75	0,1
2	3	0	0,22	0,2
3	3	5	0,40	0
4	3	5	0,11	0,1
5	3	5	0,23	0
6	1	5	0,80	0
7	5	5	0,13	0,2
8	5	0	0,06	0,8
9	3	5	0,33	0
10	5	10	0,31	0
11	3	5	0,43	0,2
12	1	10	1,14	0
13	1	0	0,33	0,1
14	3	5	0,30	0,4

4.4.2.1 Análise de variância

Com base na tabela 4.7, foi realizada a análise de variância (ANOVA) que permitiu avaliar os efeitos da dose de revestimento e da dose de talco sobre as respostas pó e caking. Foram realizadas duas análises independentes que possui como resposta o pó e a outra relativa ao caking.

Foi adotado um nível de significância de $\alpha=0,05$, correspondendo a um intervalo de confiança de 95%. As hipóteses formuladas foram as seguintes: [52]

- H_0 : Os fatores não produzem efeitos significativos na resposta;
- H_1 : Os fatores produzem efeitos significativos na resposta.

Como tal:

- Se $p < 0,05$, rejeita-se H_0 ;
- Se $p > 0,05$, aceita-se H_0 .

Os resultados obtidos para ambas as respostas foram (tabela 4.8):

Tabela 4.8- Valor-p obtido para cada termo considerando as respostas pó e caking. (Ryfert 14B)

Termo	Resposta: pó	Resposta: caking
	Valor-p	Valor-p
Modelo	0,014	0,034
Dose de revestimento	0,005	0,017
Dose de talco	0,003	0,024
Quadrático revestimento	0,383	0,584
Quadrático Talco	0,247	0,722
Interação revestimento talco	0,278	0,048
Falta de ajuste	0,124	0,607

Com base nas hipóteses formuladas e nos valores-p obtidos, conclui-se que:

- A dose de talco e a dose de revestimento provocam efeitos significativos na quantidade de pó produzida;
- A dose de talco, dose de revestimento e a interação entre as duas provocam efeitos significativos no caking formado.

A figura 4.20 apresenta os gráficos de Pareto dos efeitos padronizados, evidenciando os fatores que influenciam significativamente as respostas Pó (esquerda) e Caking (direita). A linha vermelha indica o valor crítico de significância ($t = 2,365$), acima do qual os efeitos são considerados estatisticamente relevantes.

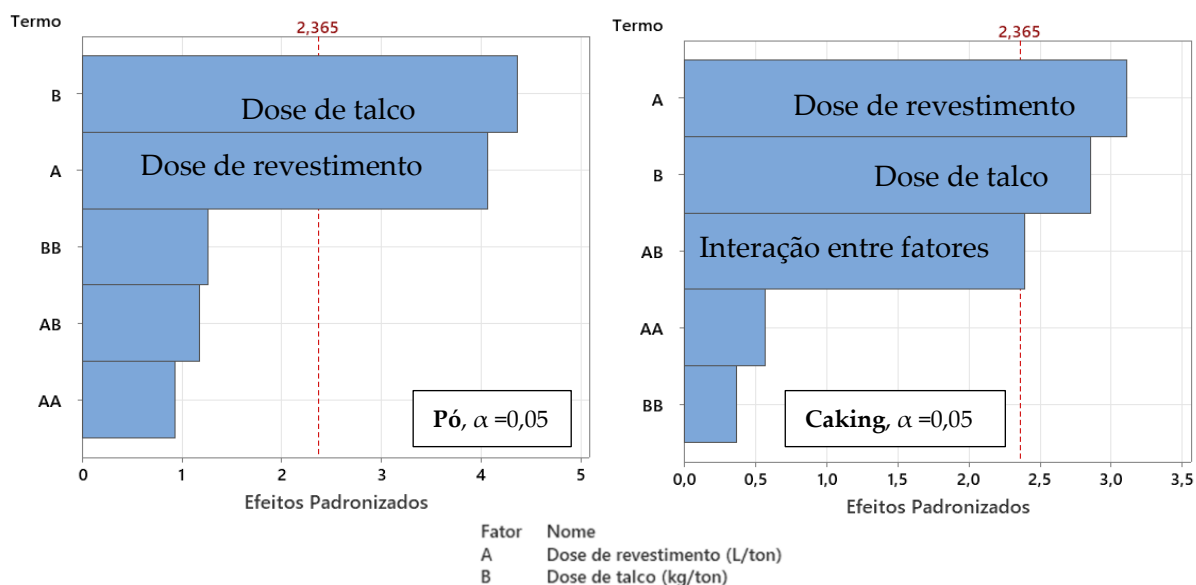


Figura 4.20- Gráficos de Pareto obtidos (Ryfert 14B): a) Pó; b) Caking.

Para a resposta pó, o modelo apresentou significância global ($p = 0,014$). A análise revelou que tanto a dose de revestimento ($p = 0,005$) como a dose de talco ($p = 0,003$) exerceram efeitos estatisticamente significativos, enquanto os termos quadráticos e a interação entre fatores não se mostraram relevantes ($p > 0,05$). Esta interpretação é confirmada pelo gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (figura 4.20 a)) no qual apenas os fatores A (dose de revestimento) e B (dose de talco) ultrapassam a linha de significância (t crítico = 2,365), evidenciando o seu impacto na formação de pó.

Relativamente à resposta caking, o modelo também se revelou significativo ($p = 0,034$). Neste caso, a dose de revestimento ($p = 0,017$), a dose de talco ($p = 0,024$) e a interação entre ambos os fatores ($p = 0,048$) apresentaram efeitos estatisticamente relevantes, enquanto os termos quadráticos não se mostraram significativos ($p > 0,05$). O gráfico de Pareto cuja resposta é o caking (figura 4.20 b)) mostrou estes resultados, uma vez que os fatores A (dose de revestimento), B (dose de talco) e a interação AB ultrapassam o limite de significância, confirmando a sua influência no fenómeno de Caking.

De forma geral, conclui-se que tanto a dose de revestimento como a de talco são determinantes para as duas respostas em estudo. Contudo, a interação entre os fatores apenas se revelou significativa para o caking, o que sugere que este fenómeno resulta não só do efeito individual de cada fator, mas também da combinação de ambos.

4.4.2.2 Modelos de Regressão de Superfície de resposta segundo o modelo reduzido

Após a realização da ANOVA, foram obtidos os coeficientes para a modelação por regressão de superfície de resposta (figura 4.9). Estes coeficientes indicam a nível quantitativo o efeito dos fatores sobre a resposta e também a direção do efeito de cada fator e das suas interações sobre as variáveis de interesse.

Tabela 4.9- Coeficientes obtidos segundo as duas respostas: pó e caking (Ryfert 14B).

Termos	Resposta: pó	Resposta: caking
	Coeficiente	Coeficiente
Dose de revestimento	-0,2600	0,164
Dose de talco	0,3084	-0,167
Quadrático revestimento	0,103	0,0523
Quadrático Talco	0,145	0,0351
Interação revestimento talco	-0,0902	-0,151

Para a resposta relativa ao pó, a dose de revestimento apresenta um coeficiente negativo, o que indica que o aumento da mesma provoca um efeito contrário, isto é, contribui para a diminuição de pó formado. Este resultado vai de encontro ao que era esperado, pois a função do revestimento é fornecer ao produto um efeito protetor, e assim, ajudar na contenção das partículas finas. Assim, para uma dose de revestimento mais elevada é esperado que o talco adira ao produto com maior facilidade.

Por outro lado, a dose de talco apresentou um coeficiente positivo, o que mostra o aumento da dose de talco tende a provocar também o aumento de pó formado. Este fenómeno também era o expectável, uma vez que, ao ser adicionado mais talco, há mais partículas finas que podem não aderir o suficiente ao produto.

Relativamente aos termos quadráticos, ambos apresentam coeficientes positivos tanto para o revestimento como para o talco, o que indica que os efeitos destes fatores não são puramente lineares, podendo ocorrer um aumento da formação de pó para doses muito elevadas.

A interação entre o revestimento e o talco, apresenta coeficiente negativo, também para ambas as respostas, ou seja, a combinação de ambos os fatores tende a reduzir ligeiramente os efeitos individuais esperados.

Para o caking, o coeficiente positivo da dose de revestimento revela que o seu aumento tende a aumentar a tendência para a formação de bolo. Este fenómeno, mais uma vez, é o esperado pois quando há mais revestimento, os grânulos têm maior tendência para se aglomerar. Já o coeficiente negativo da dose de talco, indica que o aumento da dose de talco, proporciona uma diminuição da tendência de formação de caking.

Os termos quadráticos positivos indicam que doses elevadas de revestimento ou talco podem favorecer a um aumento do caking. A interação negativa entre revestimento e talco mostra que a combinação destes fatores permite reduzir o caking.

Por fim, esta análise mostra que aumentar a dose de revestimento e mantendo o talco em níveis moderados pode ser uma solução para reduzir a formação de pó. Enquanto, para minimizar a formação de caking, o aumento da dose de talco pode ser benéfico.

Após a determinação dos efeitos significativos para cada uma das respostas pela análise de variância, é possível construir a equação do modelo de regressão de superfície de resposta.

Esta abordagem permite simplificar o modelo, ao eliminar os termos cuja contribuição não foi considerada estatisticamente significativa.

As equações da regressão reduzidas obtidas para as duas respostas são as seguintes:

$$Pó \left(\frac{kg}{ton} \right) = 0,475 - 0,1238 R + 0,0617 T \quad (4.3)$$

$$Caking (kgf) = -0,169 + 0,1562 R - 0,0106 T - 0,01424 RT \quad (4.4)$$

Onde,

R, representa a dose de revestimento em L/ton;

T, representa a dose de talco em kg/ton;

Estas equações permitem estimar respostas para diferentes combinações de fatores dentro do intervalo experimental considerado. Após a simplificação do modelo, foram analisados os principais indicadores de qualidade do ajuste do modelo de regressão de superfície de resposta (tabela 4.10).

Tabela 4.10- Indicadores de qualidade das regressões segundo o modelo reduzido: caking e pó (Ryfert 14B)

	Regressão (pó)	Regressão (caking)
Erro aleatório (S)	0,187	0,127
R² ajustado	61,8%	65,9%
R² predito	29,4 %	37,7%

Onde: [52, 53]

- Erro aleatório (S): representa a variabilidade média dos pontos em relação à linha de regressão. Quanto menor for o seu valor, melhor se ajusta o modelo matemático à variável de resposta.
- R² ajustado: indica se os dados de regressão são confiáveis, sendo considerados aceitáveis quando o valor de R² ajustado é superior a 70%. Este mede a qualidade do ajuste do modelo matemático.
- R² predito: mede a capacidade do modelo de prever novos valores fora do conjunto de dados usado para ajustá-lo. Quanto mais próximo de 100%, melhor a sua capacidade preditiva.

Relativamente ao modelo desenvolvido cuja resposta é o pó, o erro aleatório é relativamente baixo (S = 0,187). O R² ajustado (61,8 %) não atinge os 70% e, no entanto, está muito perto, indicando que o modelo explica uma parte significativa da variabilidade dos resultados, e como tal, pode ser considerado razoavelmente adequado.

Por último, o R² preditivo (29,4%) mostra que a capacidade de previsão do modelo para novos dados dentro do mesmo intervalo é relativamente baixa e limitada.

No caso da regressão de superfície de resposta relativa ao caking, o erro aleatório (S = 0,127) é também relativamente baixo. O R² ajustado de 65,9% indicam que o modelo explica uma boa parte da variabilidade observada. Mais uma vez, o R² preditivo de 37,7 % é também um valor baixo, o que compromete a capacidade de previsão do mesmo para novos dados.

4.4.2.3 Otimização de fatores segundo o modelo reduzido

Após a determinação das equações de regressão de superfície de resposta, procedeu-se à otimização para a minimização simultânea do caking e do pó.

Esta otimização utiliza os modelos obtidos para identificar as combinações das doses de revestimento e de talco que proporcionam os menores valores de caking e de pó simultaneamente. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.11.

Tabela 4.11- Otimização de fatores e respectivas respostas previstas segundo o modelo reduzido (Ryfert 14B)

Solução	Fatores		Respostas previstas	
	Dose de revesti- mento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Caking (kgf)	Quantidade de pó (kg/ton)
1	1,08	0	0	0,34
2	3	5	0,1	0,41

Na otimização da resposta, a ausência de talco e a baixa dose de revestimento revela uma resposta bastante otimista, uma vez que, as baixas quantidades destes aditivos podem prejudicar a qualidade física dos fertilizantes. Foi também determinada outra solução para este modelo onde o ponto ótimo corresponde a uma dose de revestimento de 3 L/ton e uma dose de talco de 5 L/ton, sendo o caking previsto de 0,1 kgf e a quantidade de pó 0,41 kg/ton.

A segunda solução apresenta já um valor que pode ser considerado adequado para a realidade industrial.

4.4.2.4 Modelos de Regressão de superfície de resposta segundo o modelo completo

Tendo em conta que otimização obtida pode ser considerada otimista para a realidade da indústria de fertilizantes, procedeu-se à análise das equações de regressão de superfície considerando todos os termos incluindo os que não se revelaram significativos.

$$Pó \left(\frac{kg}{ton} \right) = 0,628 - 0,239 R + 0,0308 T + 0,0257 R^2 + 0,00579 T^2 - 0,00902 RT \quad (4.5)$$

$$Caking (kgf) = -0,054 + 0,079 R - 0,00109 T - 0,0131 R^2 + 0,00140 T^2 - 0,01514 RT \quad (4.6)$$

Onde,

R, representa a dose de revestimento em L/ton;

T, representa a dose de talco em kg/ton;

Os indicadores de ajuste obtidos para estas regressões foram os seguintes (tabela 4.12):

Tabela 4.12- Indicadores de qualidade das regressões segundo o modelo completo: caking e pó (Ryfert 14B)

	Regressão (pó)	Regressão (caking)
Erro aleatório (S)	0,162	0,134
R² ajustado	71,3%	61,9%
R² predito	21,2%	0%

Relativamente ao R² ajustado, foram obtidos os valores de 71,3% e 61,9% para a resposta pó e caking, respetivamente. Estes valores mostram que o modelo explica uma parte significativa dos resultados obtidos.

Relativamente ao R² preditivo, no caso da regressão respetiva à resposta, pó, este é muito baixo, ou seja, a sua capacidade de previsão é ainda mais reduzida em comparação com o modelo reduzido. O mesmo acontece para a regressão relativa à resposta, caking, cuja capacidade de previsão para novos dados é nula (0%).

4.4.2.5 Otimização de fatores segundo o modelo completo

Embora as capacidades preditivas dos modelos, que consideram todos os termos, serem baixas, realizou-se novamente a otimização de resposta para minimização do caking e pó, considerando todos os termos: significativos e não significativos.

A tabela 4.13 mostra os resultados obtidos para essa otimização.

Tabela 4.13- Otimização de fatores e respetivas respostas previstas segundo o modelo completo (Ryfert 14B)

Fatores		Respostas previstas	
Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Caking (kgf)	Quantidade de pó (kg/ton)
2,90	3,84	0,1	0,26

O ponto ótimo corresponde a uma dose de revestimento de 2,90 L/ton e uma dose de talco de aproximadamente 3,84 kg/ton. Com estes parâmetros, o modelo prevê um caking de 0,1 kgf e uma quantidade de pó de 0,26 kg/ton. Neste caso, as doses obtidas pela otimização podem ser adequadas à realidade industrial.

4.4.2.6 Análise de resíduos do modelo de regressão cuja resposta é o pó

A análise dos resíduos é essencial para a validação do modelo de regressão pois permite avaliar o cumprimento dos pressupostos estatísticos do ajustamento, nomeadamente a normalidade, homocedasticidade, independência e ausência de padrões sistemáticos nos erros.

Os resíduos de um modelo de regressão são dados pela seguinte equação: [52]

$$e_i = y_i - y'_i \quad (4.7)$$

Onde:

- $i = 1, 2, \dots, n$;
- y_i é uma observação real;
- y'_i é o valor ajustado correspondente, vindo do modelo de regressão.

A análise dos resíduos serve para a verificação da suposição de que os erros se encontram distribuídos de forma aproximadamente normal e com variância constante. [52]

A figura 4.21 apresenta os principais gráficos de diagnóstico de resíduos obtidos quando a resposta é o pó.

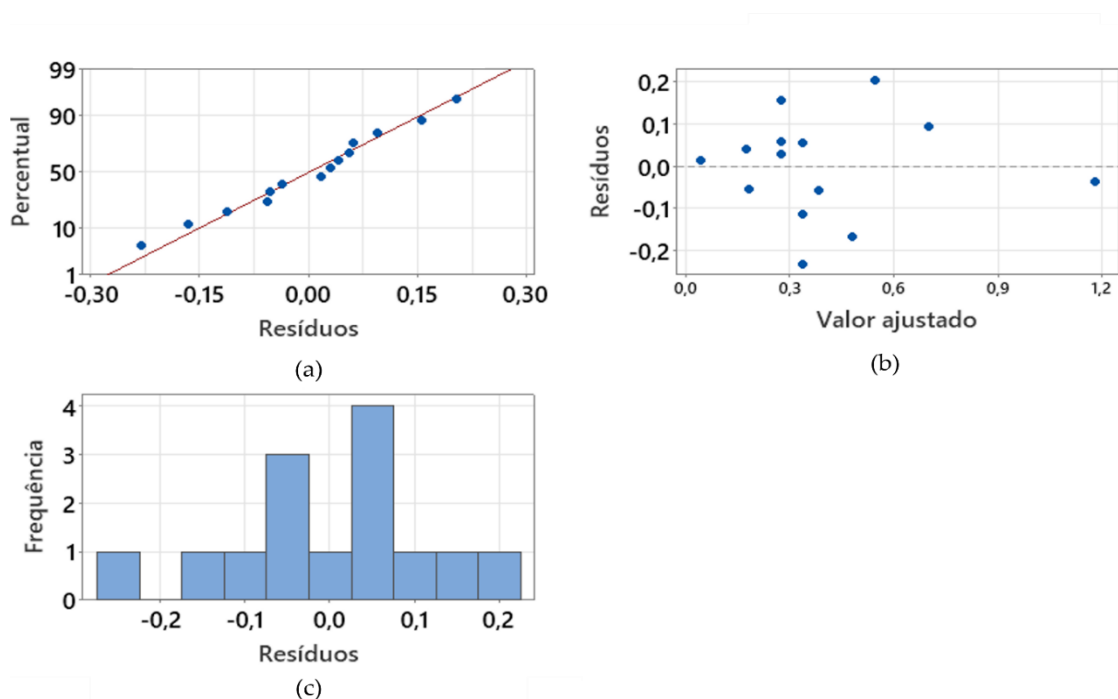


Figura 4.21- Gráficos de diagnóstico de resíduos para a resposta pó: a) gráfico de probabilidade normal; b) Resíduos em função do valor ajustado; c) Histograma de resíduos

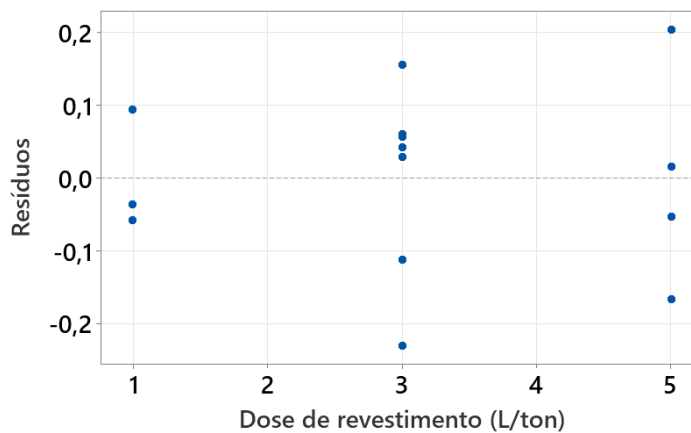
O gráfico a) corresponde a um gráfico de probabilidade normal e permite avaliar se os resíduos seguem uma distribuição aproximadamente normal. Verifica-se a maioria dos pontos estão distribuídos próximos da linha de referência, ocorrendo apenas pequenas dispersões, ou seja, os resíduos não apresentam desvios graves à normalidade. Este comportamento sugere um comportamento normal, de forma geral, não ocorrendo desvios significativos que coloquem em causa a validade do modelo.

O gráfico b) mostra a relação dos resíduos em função do valor ajustado, cuja principal função é poder identificar a existência de tendências. A dispersão apresentada não evidencia uma tendência definida, pelo que, indica que o modelo não apresenta de heterocedasticidade nem falta de ajuste. A distribuição aleatória dos pontos sugere a adequação do modelo, ainda ocorra uma ligeira assimetria em determinadas regiões.

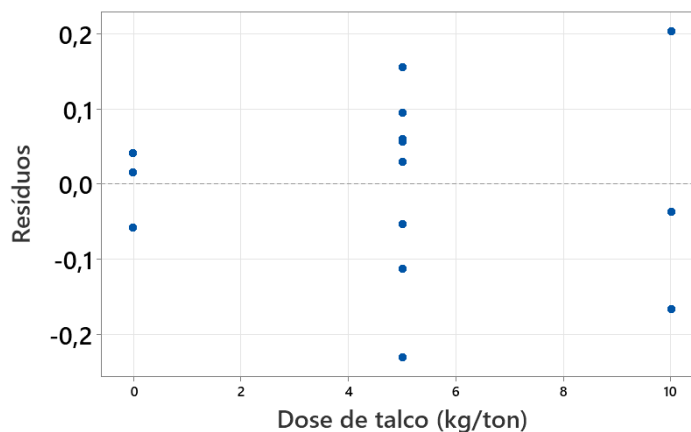
O gráfico c) é relativo ao histograma de resíduos, onde é possível verificar que a maioria dos resíduos estão próximos de zeros, ocorrendo uma distribuição equilibrada entre valores positivos e negativos, que não compromete a robustez da análise estatística.

De forma geral, a análise gráfica dos resíduos reforça que o modelo é ajustado e cumpre satisfatoriamente os pressupostos de normalidade, homocedasticidade e independência, sendo adequado para justificar as conclusões desenvolvidas a partir do modelo.

A figura 4.22 apresentada mostra a relação dos resíduos obtidos em função da dose de revestimento e em função da dose de talco.



(a)



(b)

Figura 4.22-Resíduos em função da: a) dose de revestimento;
b) dose de talco.

No gráfico em cima, referente à dose de revestimento, observa-se que os resíduos estão distribuídos de forma relativamente aleatória em torno da linha zero, sem qualquer padrão de aumento ou diminuição sistemática. Existe alguma dispersão em todas as doses, mas essa variação é normal dentro do intervalo observado. A ausência de estrutura indica que o modelo ajustado capta adequadamente a relação entre a variável resposta e a dose de revestimento, confirmando a homocedasticidade do modelo.

O gráfico em baixo, que representa os resíduos em função da dose de talco, mostra um comportamento semelhante. Os resíduos mantêm-se distribuídos aleatoriamente, sem formar uma tendência. Embora existam resíduos ligeiramente mais afastados do zero para as doses,

estes continuam dentro de um intervalo aceitável e não causam problemas de ajuste ou variância não constante.

Assim, ambos os gráficos demonstram que os resíduos não estão correlacionados com os valores das variáveis, o que confirma a validade do modelo e a sua adequação estatística para descrever o efeito combinado da dose de revestimento e da dose de talco na variável resposta.

Foi realizada a respectiva análise dos resíduos, seguindo a mesma metodologia, para o modelo cuja variável de resposta é o caking. Os resultados obtidos revelaram-se semelhantes, tanto em termos da distribuição dos resíduos como no cumprimento dos pressupostos do modelo.

4.4.2.7 Análise dos gráficos de contorno e de superfície de resposta

A figura 4.23 representa gráficos de contorno bidimensional obtidos para ambas as respostas: pó (a) e caking (b).

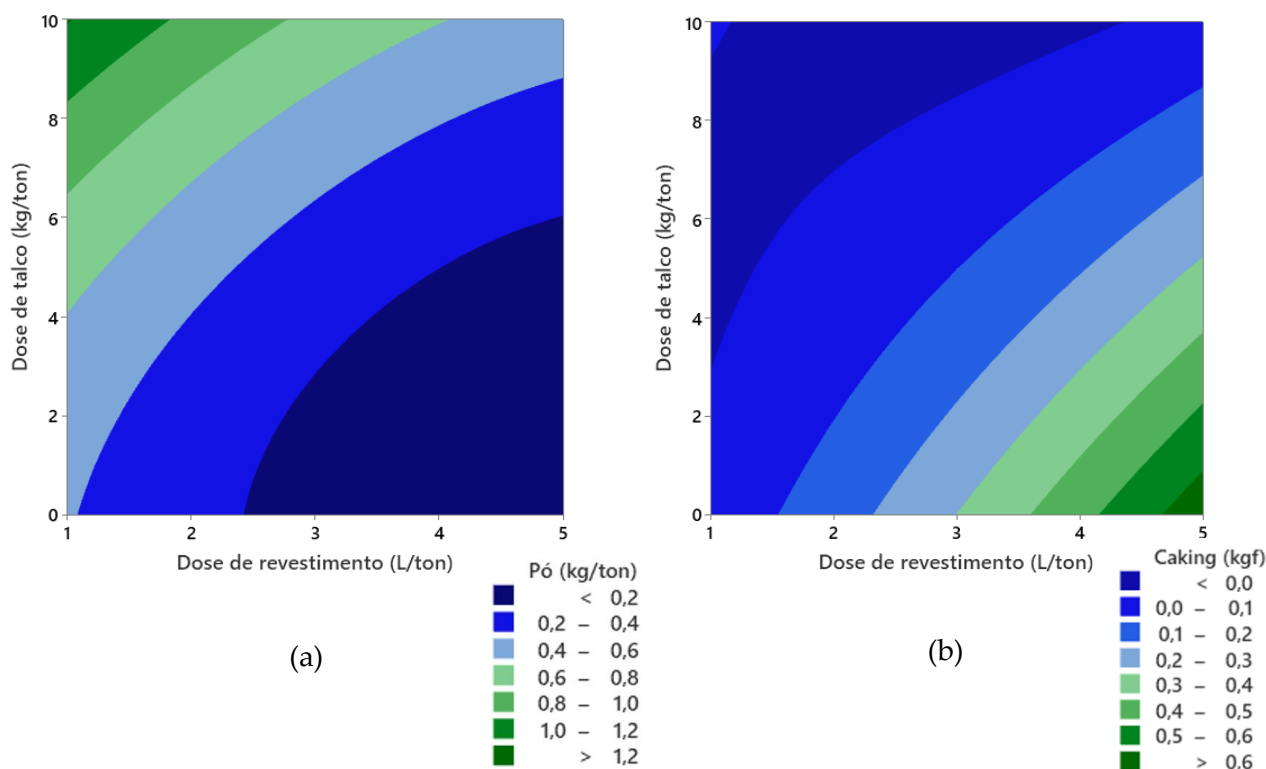


Figura 4.23- Gráficos de contorno (Ryfert 14B): a) Pó; b) Caking.

A figura 4.23 a) permite observar as regiões de maior e menor concentração de pó em função das doses de talco e revestimento. Verifica-se que as maiores concentrações de pó, que estão representadas por tonalidades mais escuras de verde ocorrem quando a dose de talco é

mais elevada e a dose de revestimento é mais reduzida. Em contrapartida, as regiões com tonalidades mais escuras de azul aplicam-se para doses de revestimento elevadas e doses reduzidas de talco e apresentam os valores mais baixos de pó.

Por outro lado, a figura 4,23 b) mostra que os valores mais elevados de caking, isto é, acima de 0,6 kgf (zona esverdeada), ocorrem quando há uma dose de talco baixa e uma dose elevada de revestimento.

Por sua vez, os menores valores de caking, ocorrem com doses intermediárias ou elevadas de talco e doses baixas de revestimento, o que leva a concluir que a aplicação de talco é fundamental para evitar a formação de aglomerados.

A figura 4.24 representa os gráficos de superfície (tridimensional) obtidos para o pó (em cima) e caking (em baixo).

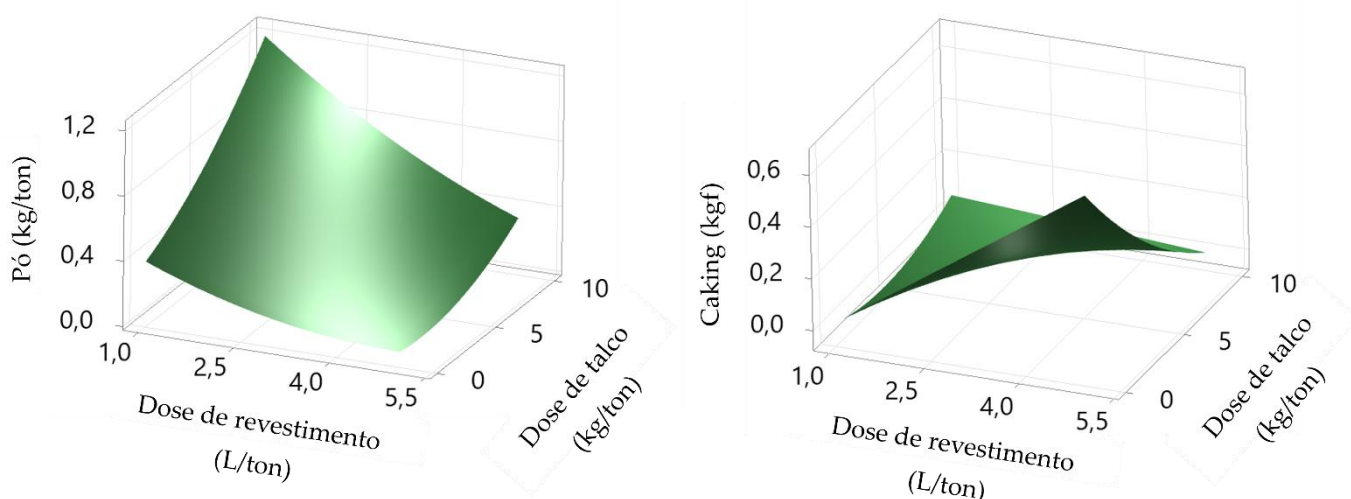


Figura 4.24- Gráfico de superfície (Ryfert 14B): a) Pó; b) Caking.

A figura 4.24 a), referente ao gráfico de superfície tridimensional cuja resposta é o pó, reforça a tendência observada no gráfico de contorno, evidenciando a não linearidade da interação entre variáveis.

A superfície tem uma inclinação decrescente na direção do aumento da dose de revestimento e da redução da dose de talco, o que sugere uma diminuição da formação de pó com o aumento da dose de revestimento e a diminuição da dose de talco.

As linhas paralelas ao eixo da dose de revestimento, onde a dose de talco se mantém constante, mostram uma tendência de diminuição do pó quando se aumenta o revestimento.

Este fenómeno sugere que o revestimento líquido promove a aderência das partículas finas à superfície dos grânulos e dificulta a sua libertação.

Por outro lado, as linhas ao longo do eixo da dose de talco, para um revestimento constante mostram que a formação de pó aumenta com o aumento da dose de talco, especialmente quando o revestimento é baixo. O que indica que o talco ao acumular-se em excesso na superfície do grânulo sem uma camada de revestimento eficaz, promove a desagregação e a libertação de partículas finas.

Relativamente à representação tridimensional cuja resposta é o caking figura 4.24 b), esta reforça as conclusões retiradas do gráfico de contorno, a superfície apresenta um declive acentuada na direção de aumento da dose de talco, o que indica que este fator é o mais determinante na redução do caking.

Por outro lado, o aumento da dose de revestimento, em determinadas condições, aumenta os valores de caking, nomeadamente naquelas em que há ausência de talco. Este fenómeno pode ser justificado pelo facto de o produto sem o talco, ser mais afetado pela humidade, os grânulos retêm humidade o que favorece a adesão dos grânulos.

Por fim, a forma da superfície mostra a interação entre os dois fatores: para níveis moderados de revestimento, o efeito benéfico do talco é mais evidente; quando o revestimento é usado sozinho ou em excesso favorece a formação de aglomerados.

4.4.3 Produto com revestimento Fluidiram, Freeflow 971 e Emulix 921

4.4.3.1 Análise da dose de revestimento planeada e efetivamente retida

Para além do revestimento Ryfert 14B foram ainda testados para o mesmo produto os seguintes revestimentos: Fluidiram 6171, Freeflow 971 e Emulix 921.

De modo a verificar se, as doses planeadas coincidiam com as doses efetivamente colocadas em cada em ensaio determinou-se o teor de revestimento para cada amostra.

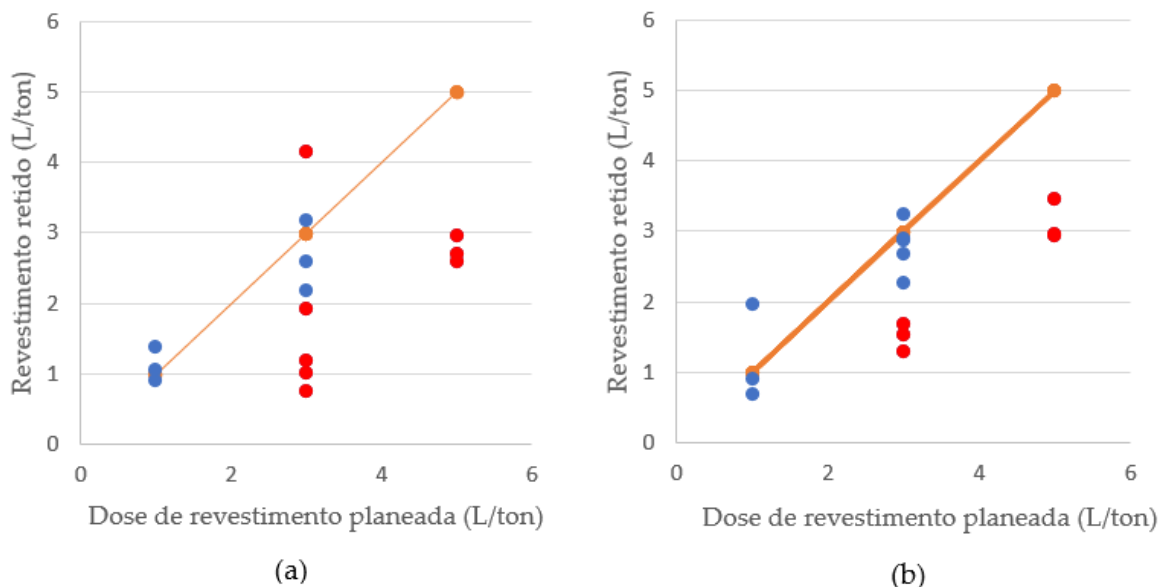


Figura 4.25- Gráfico identidade da dose de revestimento planeada vs. dose de revestimento retida: a) Fluidiram 6171; b) Freeflow 971.

A figura 4.25 mostra a relação entre a dose de revestimento medida e a dose planeada, com base num gráfico de identidade, para os revestimentos Fluidiram 6171 e Freeflow 971.

Após a comparação entre a dose de revestimento e o revestimento retido, é possível observar que à diversos ensaios nos quais existe uma discrepância superior a 1 L/ton ou inferior a -1 L/ton. Estes ensaios foram considerados discrepantes e estão representados a vermelho na figura 4.25.

Para o produto com revestimento Emulix, para todos os ensaios as doses de revestimento planeadas não coincidiram com as doses medidas, observando-se elevadas discrepâncias. Após a análise da composição deste revestimento, detetou-se que o Emulix 921 é composto por produtos naturais de origem vegetal e contém potássio, azoto e outros sais minerais. A sua composição atribui a este produto características hidrofílicas e de natureza polar. [54]

Tendo em conta, que o método de medição do revestimento retido disponível na SOPAC recorre ao clorofórmio (solvente orgânico de natureza apolar) como solvente de extração, é previsível que ocorra baixa solubilidade entre o Emulix e o solvente. Assim, o clorofórmio poderá não ser eficaz na extração do revestimento em causa, comprometendo a remoção completa do mesmo e o próprio método.

Para que futuras análises possam ser feitas a este tipo de revestimento, é necessário considerar a utilização de solventes alternativos, mais compatíveis com compostos de origem vegetal.

Como tal, para os revestimentos Fluidiram e Freeflow a análise ao design de experiências foi realizada substituindo as doses de revestimento planeadas pelas que foram efetivamente retidas. O planeamento de experiências inicial encontra-se no anexo I. Relativamente ao revestimento Emulix foi analisado o planeamento inicial.

Importa reforçar que este revestimento, que a ficha de dados técnicos deste revestimento [54], refere que a dose de revestimento a aplicar no produto é de 1,11 L/ton e que a aplicação de talco é dispensável.

Assim, os DoEs realizados e as respetivas respostas obtidas para os revestimentos Fluidiram, Freeflow e Emulix constam nas tabelas 4.14, 4.15 e 4.16, respetivamente.

Tabela 4.14- DoE e respetivas respostas considerando o revestimento Fluidiram 6171

Fluidiram 6171				
Ensaio	Fatores		Respostas	
	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Pó (kg/ton)	Caking (kgf)
1	1,37	10	4,57	0
2	2,95	10	1,35	0
3	0,90	0	0,39	0
4	2,59	5	1,40	0
5	2,71	0	0,87	0
6	2,17	5	2,12	0
7	0,78	5	0,66	0
8	1,92	5	1,60	0
9	4,15	10	3,55	0
10	2,59	5	0,56	0
11	1,18	5	2,18	0
12	3,18	0	1,03	0
13	1,05	5	2,80	0
14	1,03	5	2,87	0

Tabela 4.15- DoE e respectivas respostas considerando o revestimento Freeflow 971

Ensaio	Fatores		Respostas	
	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Pó (kg/ton)	Caking (kgf)
1	1,30	6	5,16	0
2	1,70	6	3,26	0
3	1,54	2	1,61	0
4	0,70	6	2,69	0
5	2,27	6	1,35	0
6	2,89	10	1,23	0
7	3,47	6	1,12	0
8	2,94	10	1,52	0
9	3,23	6	2,64	0
10	1,99	2	2,78	0
11	2,92	6	1,49	0
12	2,69	6	3,15	0
13	0,91	10	5,36	0
14	2,95	2	1,65	0

Tabela 4.16- DoE e respectivas respostas considerando o revestimento Emulix 921

Ensaio	Fatores		Respostas	
	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Pó (kg/ton)	Caking (kgf)
1	3	3	1,72	0
2	1	6	3,85	0
3	3	3	2,15	0
4	3	3	2,22	0
5	1	0	1,80	0
6	5	6	1,38	0
7	5	0	1,27	0
8	1	3	1,84	0
9	3	3	2,16	0
10	3	3	2,27	0
11	3	0	1,49	0
12	3	6	4,51	0
13	5	3	1,37	0
14	3	3	2,91	0

4.4.3.2 Análise da variância

Como todos os resultados obtidos para caking foram iguais a zero, não é possível obter uma regressão de superfície de resposta com essa variável como resposta.

Contudo, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) que permitiu avaliar os efeitos da dose de revestimento e da dose de talco sobre a resposta, pó.

A tabela 4.17 apresenta os valores-p obtidos para cada termo, considerando os três modelos.

Tabela 4.17- Valores-p obtidos para cada um dos DoEs

Valor-p			
Termos/Revestimento	Fluidiram 6171	Freeflow 971	Emulix 921
Modelo	0,126	0,084	0,033
Dose de revestimento	0,816	0,034	0,045
Dose de talco	0,031	0,209	0,009
Quadrático revestimento	0,224	0,466	0,061
Quadrático Talco	0,683	0,551	0,131
Interação revestimento talco	0,167	0,089	0,141
Falta de ajuste	0,412	-	0,084

A figura 4.26 representa o gráfico de Pareto cuja sua função é evidenciar os fatores que influenciam significativamente o pó formado. A linha vermelha indica o valor crítico de significância (t crítico), os termos que possuem barras que ultrapassam esse valor são considerados significativos.

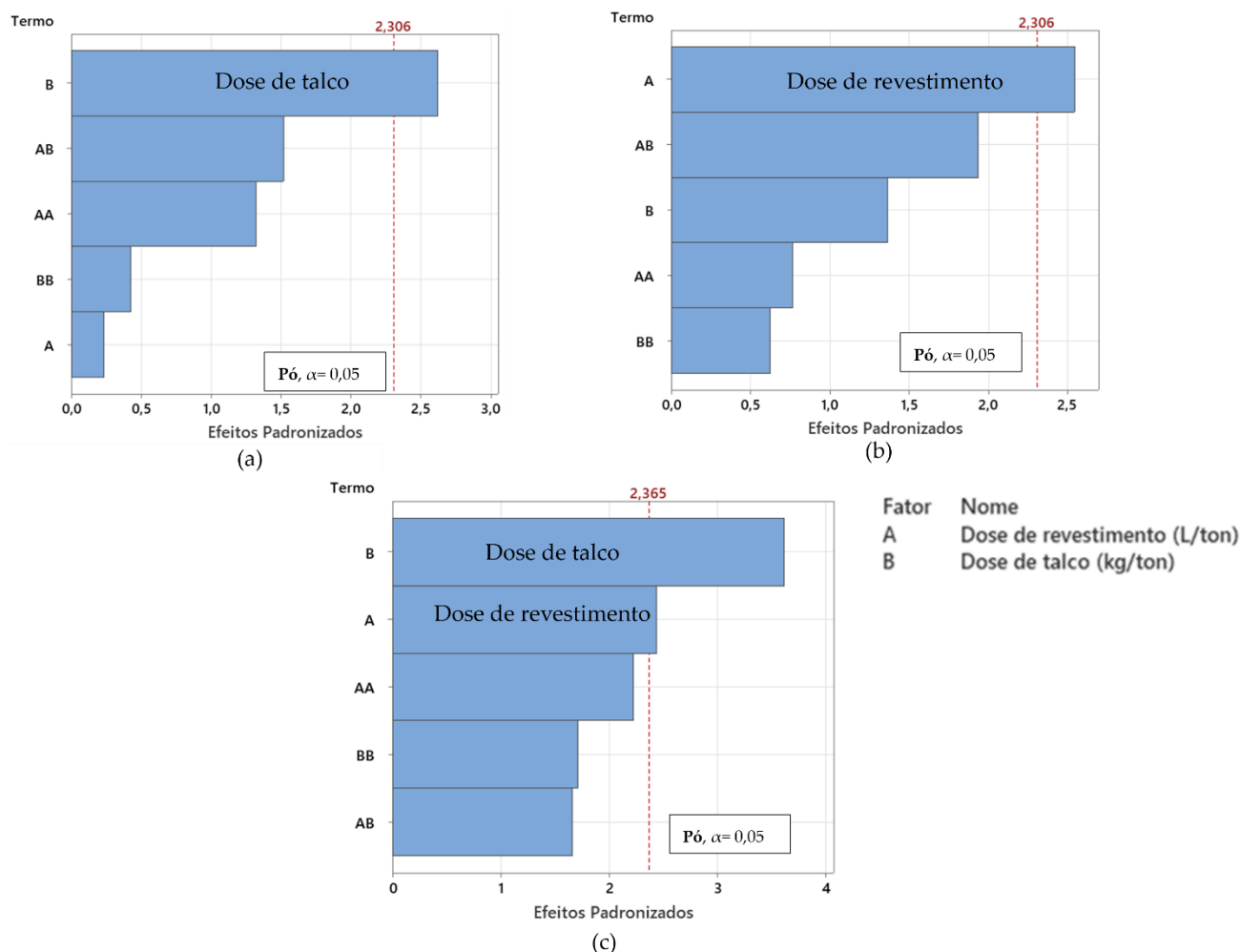


Figura 4.26- Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados: a) Fluidiram; b) Freeflow; c) Emulix.

Análise da figura 4.26 a)

O gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, revela que o único fator que ultrapassa o limite de significância estatística e que tem influência no pó é o fator B, dose de talco.

A dose de revestimento (fator A), a interação entre a dose de revestimento e a dose de talco (fator AB) e as interações quadráticas (AA e BB) não atingem o valor crítico, e como tal, não foram consideradas significativas estatisticamente.

Em relação à tabela que apresenta os valores-p de cada termo (tabela 4.17) confirma que a dose de talco é o único fator considerado significativo a um nível de significância de 5%, uma vez que, valor-p é inferior a 0,05. O valor-p do modelo, $p=0,126$, é superior a 0,05, o que revela que o modelo não é estatisticamente significativo. Este fenómeno revela que, apesar da dose de talco ter efetivamente relevância na resposta considerada, a variabilidade explicada pelo modelo não é suficiente para lhe proporcionar uma boa robustez.

Quanto ao termo de falta de ajuste ($p=0,412$), este não é estatisticamente significativo o que revela que o modelo, apesar de, explicar pouca da variabilidade observada, este ajusta-se de forma consistente aos dados.

O facto de o modelo global não ser significativo pode estar relacionado de ter ocorrido elevada variabilidade experimental, proveniente de fatores como erros de medição ou até flutuações nas condições de operação, que poderão ter influenciado o real efeito dos fatores testados.

Importa ainda salientar que, não era expectável que apenas o fator B fosse estatisticamente significativo. Era expectável que a dose de revestimento tivesse também impacto direto, ou pelo menos, a interação entre o revestimento e o talco se mostrasse significativa.

Análise da figura 4.26 b)

A análise conjunta da figura 4.26 b) e da tabela 4.17 permite evidenciar que a dose de revestimento (A) é o único efeito significativo sobre a libertação de pó. O gráfico de Pareto dos efeitos padronizados mostra que a dose de revestimento apresenta um efeito superior ao limite de significância estatística estabelecido (2,306), enquanto a valor-p confirma este resultado, pois $p=0,034$, indicando significância estatística.

A dose de talco (B), a interação entre a dose de revestimento e a dose de talco (AB), e os termos quadráticos (AA e BB) não são considerados significativos, a um nível de confiança de 95%. A interação entre os fatores AB, apesar de não atingir a linha de significância, possui um valor de $p=0,089$ mostra que, apesar de não ser estatisticamente significativo ao nível de confiança.

O valor-p associado ao modelo global é 0,084. Este resultado indica que, de forma conjunta, os fatores considerados explicam parte da variabilidade da resposta, mas não atingem o nível de significância estatística de 5%. Como o valor-p está próximo de 0,05, um maior número de ensaios ou redução da variabilidade experimental, o modelo poderia atingir significância estatística.

Análise da figura 4.26 c)

A partir da análise de Pareto dos efeitos padronizados, tanto o fator A, dose de revestimento, como o fator B, dose de talco, ultrapassam o limite de significância estabelecido, pelo que ambos possuem um efeito estatisticamente significativo na libertação de pó. O fator B possui o maior efeito padronizado ($p=0,009$), seguido pelo fator A ($p=0,045$).

Os termos quadráticos, AA e BB, e a interação entre os dois fatores AB não atingem a significância estatística, embora o termo AA esteja perto do valor crítico.

A análise estatística do modelo revelou que este é significativo estatisticamente ($p = 0,033$), ou seja, a variação observada na resposta é explicada de forma adequada pelas variáveis estudadas. Por fim, a análise de falta de ajuste revelou que o modelo se ajusta de forma adequada aos dados ($p = 0,084$).

4.4.3.3 Coeficientes dos modelos de regressão de superfície de resposta

A tabela 4.18 apresenta os coeficientes obtidos para cada termo em análise.

Tabela 4.18- Coeficientes obtidos considerando os três modelos

Resposta: pó	Coeficiente		
Termos	Fluidiram 6171	Freeflow 971	Emulix 921
Dose de revestimento	0,161	-1,18	-0,581
Dose de talco	1,127	0,631	0,862
Quadrático revestimento	1,37	-0,756	-0,787
Quadrático Talco	0,265	-0,358	0,605
Interação revestimento talco	-1,247	-1,591	-0,485

A partir dos coeficientes obtidos correspondentes ao modelo de regressão obtido para o Fluidiram é possível constatar que a forma como os termos influenciam a resposta em magnitude e na direção. Assim é possível observar que:

Fluidiram

- Dose de revestimento (coeficiente +): o aumento da mesma tende a aumentar também a quantidade de pó. Tal pode ser explicado pelo facto de o revestimento não aderir bem ao grânulo e não exercer a função de camada protetora corretamente, provocando a libertação de partículas finas;
- Dose de talco (coeficiente +): quanto mais talco, mais partículas finas;
- Termos quadráticos (coeficientes +): à medida que a dose de revestimento, o pó diminui primeiro até um certo ponto mínimo e depois aumenta novamente, ou seja, valores extremos de revestimento (baixos ou altos) aumentam o pó,

enquanto existe uma zona intermédia onde o pó é mais baixo. O mesmo se aplica à dose de talco;

- Interação revestimento talco (coeficiente -): a combinação destes fatores reduz a quantidade de pó.

Freeflow

- Dose de revestimento (coeficiente -): a quantidade de pó tende a diminuir com o aumento da dose de revestimento;
- Dose de talco (coeficiente +): valores mais elevados deste fator estão associados a um aumento da libertação de pó;
- Termos quadráticos (coeficientes -): existe um ponto ótimo intermédio que minimiza a formação de pó, já que doses muito baixas ou muito altas de cada fator aumentam a resposta.
- Interação revestimento talco: a combinação por si mesmos reduz de forma significativa a formação de pó.

Emulix

- Dose de revestimento (coeficiente -): o aumento da dose de revestimento tende a diminuir a libertação de pó;
- Dose de talco (coeficiente +): o aumento da dose de talco promove o aumento do pó libertado.
- Termo quadrático do revestimento (-): presença de uma curvatura para baixo, o que significa que à medida que aumenta o revestimento, a resposta cresce até certo ponto e depois diminui.
- Termo quadrático do talco (coeficiente +): existe uma curvatura ascendente, onde doses extremas de talco tendem a aumentar a formação de pó em comparação com doses intermédias.
- Interação revestimento talco (coeficiente -): quando ambos os fatores aumentam simultaneamente, há uma tendência para reduzir a resposta.

4.4.3.4 Equações e qualidade do ajuste

De modo, a determinar as equações de regressão do modelo, podem ser avaliados dois modelos: o modelo reduzido e o modelo completo. O modelo reduzido inclui apenas os termos que foram considerados significativos estatisticamente, enquanto o modelo completo inclui todos os termos analisados.

Os modelos obtidos para o revestimento Fluidiram e Freeflow, revelaram apenas um fator significativo: dose de talco e dose de revestimento, respectivamente. Uma vez que, reduzir estes modelos apenas a um fator, pode torná-los bastante simplificados, correndo o risco de não refletirem a realidade industrial, foram considerados apenas os modelos completos para estes revestimentos. Relativamente ao Emulix como revelou a presença de dois fatores significativos, dose de revestimento e dose de talco, foram considerados ambos os modelos: reduzido e completo. Assim, a tabela 4.19 apresenta os modelos obtidos.

Tabela 4.19- Equações da regressão de superfície de resposta considerando os três modelos.

Modelos de regressão de superfície de resposta	
Fluidiram 6161	$Pó = 1,32 - 1,54 R + 0,484 T + 0,482 R^2 + 0,0106 T^2 - 0,148 RT \quad (4.8)$
Freeflow 971	$Pó = -2,14 + 2,50 R + 1,024 T - 0,393 R^2 - 0,0224 T^2 - 0,287 RT \quad (4.9)$
Emulix 921	Modelo completo: $Pó = 0,404 + 1,133 R + 0,126 T - 0,1968 R^2 + 0,067 T^2 - 0,0808 RT \quad (4.10)$ Modelo reduzido: $Pó = 2,220 + 0,291 R + 0,2873 T \quad (4.11)$

Onde,

R, representa a dose de revestimento em L/ton;

T, representa a dose de talco em kg/ton;

Pó, representa a quantidade de pó retida no produto em kg/ton.

A tabela 4.20 apresenta os parâmetros de ajuste do modelo obtidos para os três modelos obtidos.

Tabela 4.20- Indicadores de qualidade para os três modelos

Parâmetros de qualidade	Fluidiram 6171	Freeflow 971	Emulix 921	
			Modelo completo	Modelo reduzido
Erro aleatório (S)	0,990	1,041	0,584	0,731
R² ajustado	35,7%	43%	62,5 %	41,3%
R² predito	0%	0%	0%	0%

O R^2 ajustado obtido para o modelo do Fluidiram e Freeflow foi de 36% e 43%, respectivamente, o que revela pouca capacidade de os modelos explicarem a variação da resposta.

Relativamente ao modelo que considera o Emulix, o modelo completo apresenta um erro aleatório mais baixo ($S = 0,584$) do que o modelo reduzido ($S = 0,731$), indicando que os valores previstos pelo modelo completo se aproximam mais dos valores observados. Relativamente ao coeficiente de determinação, o modelo completo apresenta um R^2 ajustado de 62,5%, superior ao R^2 ajustado do modelo reduzido de 41%, assim, como expectável, a inclusão de todos os termos permite explicar uma maior parte da variabilidade da resposta.

Contudo, a sua capacidade preditiva dos modelos é limitada em todos os casos, tal pode ser devido a diversos fatores como:

- Número limitado de ensaios: o modelo pode não captar toda a variabilidade existente;
- Fatores não considerados: outras variáveis como a dureza inicial dos grânulos, velocidade de rotação, temperatura de aplicação do revestimento, tipo de matéria-prima, humidade e temperatura ambiente, temperatura de saída do arrefecedor, temperatura de saída do secador, humidade do talco, viscosidade do revestimento, entre outros.

4.4.3.5 Análise de resíduos do modelo de regressão

Os gráficos de diagnóstico para análise dos resíduos correspondentes ao modelo cuja variável resposta é o pó, foram realizados seguindo a mesma metodologia aplicada anteriormente ao produto com revestimento Ryfert 14B.

Os resultados obtidos revelaram-se semelhantes, tanto na distribuição dos resíduos como no cumprimento dos pressupostos do modelo.

4.4.3.6 Otimização de resposta

A tabela 4.21 mostra os resultados obtidos na otimização de resposta para a minimização do pó, no caso do modelo realizado considerando o revestimento Fluidiram.

Tabela 4.21- Otimização de resposta, pó (Fluidiram).

Solução	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Pó (kg/ton)
1	1,59	0	0,09

O ponto ótimo obtido corresponde a uma dose de revestimento de 1,59 L/ton e sem aplicação de talco, e correspondeu a uma previsão de pó de 0,09 kg/ton.

Embora este resultado indique não ser necessária a aplicação de talco, esta condição pode não ser adequada para realidade industrial. Isto porque as análises às amostras foram realizadas pouco tempo depois do produto ser produzido e, geralmente, na realidade o produto até chegar ao consumidor final, está posto a várias condições (atmosféricas, de transporte e de armazenamento) que podem prejudicar a qualidade do produto.

Assim, ao ser adicionado apenas uma dose de revestimento entre 1,59 L/ton e uma dose de talco igual a zero, pode ser um risco, uma vez que, a longo prazo a qualidade do fertilizante poderá ser condicionada pelas condições e que o mesmo fica sujeito.

Os pontos ótimos determinados para minimizar o pó, para o revestimento Freeflow constam na tabela 4.22.

Tabela 4.22- Otimização de resposta, pó (Freeflow)

Solução	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Pó (kg/ton)
1	4	10	-0,14
2	1	2	1,25

A análise da otimização de resposta reforça a limitação já identificada pela análise dos indicadores de qualidade de ajuste. Há uma previsão de pó de -0,14 kg/ton, o que não é fisicamente possível. Além disso, uma dose de talco de 10 kg/ton como a solução para minimizar o pó produzido. Esta solução é incoerente, uma vez que, a dose máxima de pó em estudo, é a dose que minimiza o pó libertado. Assim, obteve-se a solução 2 onde uma dose de revestimento de 1 L/ton e 2 kg/ton de talco gera 1,25 kg/ton no produto.

Assim, a ausência de capacidade preditiva (R^2 predito = 0%) em ambas as abordagens, mostra que as soluções obtidas devem ser interpretadas apenas de forma crítica e não extrapolados para a realidade industrial.

A tabela 4.23 mostra o ponto ótimo entre a dose de revestimento e de talco encontrado para minimizar a produção de pó para o revestimento Emulix, considerando o modelo que inclui todos os termos.

Tabela 4.23- Otimização de resposta, pó (Emulix 921)

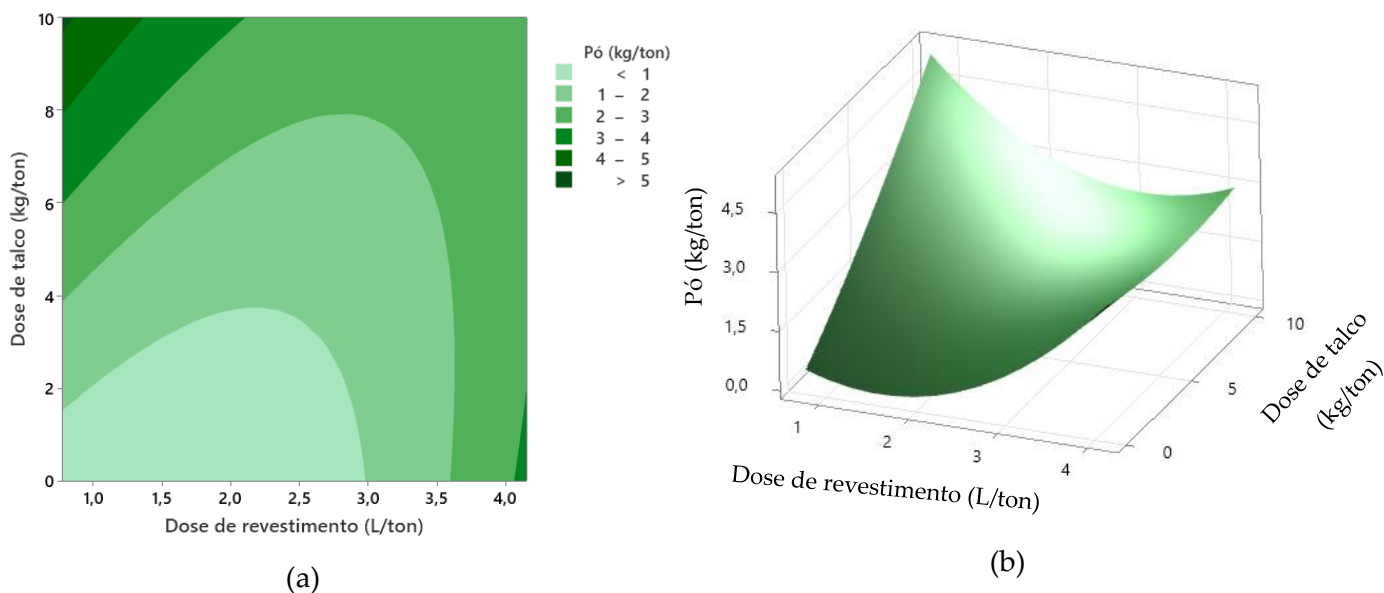
Soluções	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Pó (kg/ton)
1	5	2,06	0,86
2	1	0	1,34

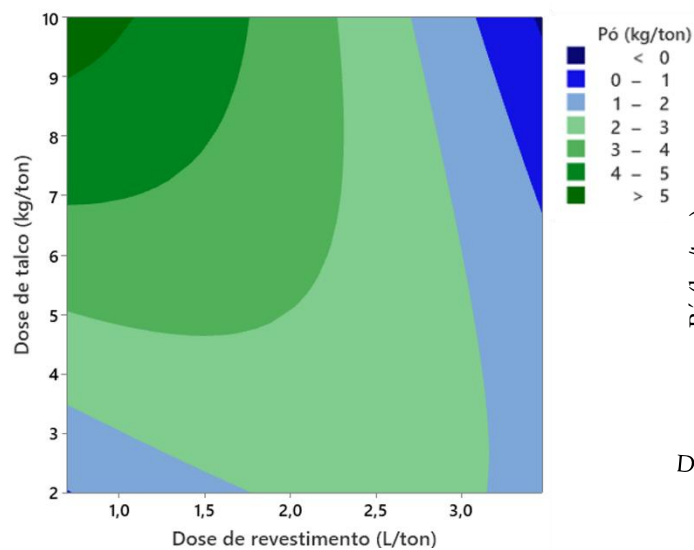
A tabela 4.23 apresenta duas soluções. A solução 1, corresponde a uma dose de revestimento de 5 L/ton e 2,06 kg/ton de talco, que resulta numa libertação de pó de 0,86 kg/ton. No entanto, esta solução apresenta uma dose de revestimento e também de talco superior à que está na ficha técnica deste mesmo revestimento, que indica um valor de 1,11 L/ton de revestimento e dispensa a utilização de talco. [54]

Com isto, obteve-se uma nova solução (solução 2), que indica uma dose de revestimento de 1 L/ton e dispensa a utilização de talco, no entanto, segundo o modelo produz uma quantidade de pó superior, atingindo 1,34 kg/ton.

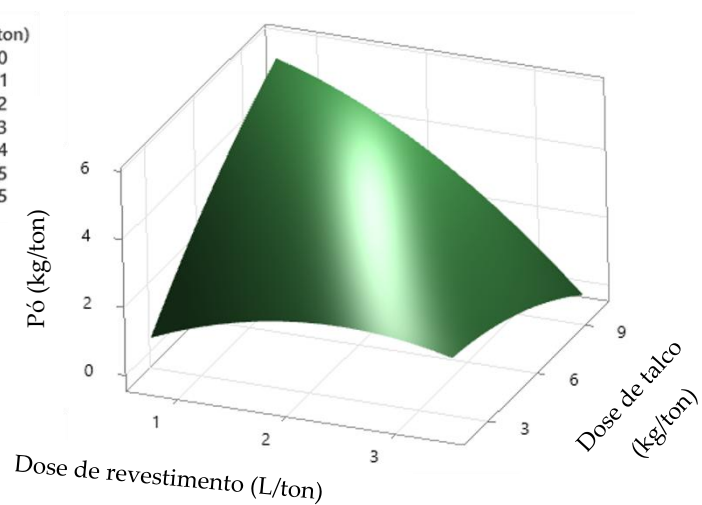
4.4.3.7 Gráficos de contorno e superfície de resposta

A figura 4.27 representa o gráfico de contorno à esquerda e o gráfico tridimensional à direita.

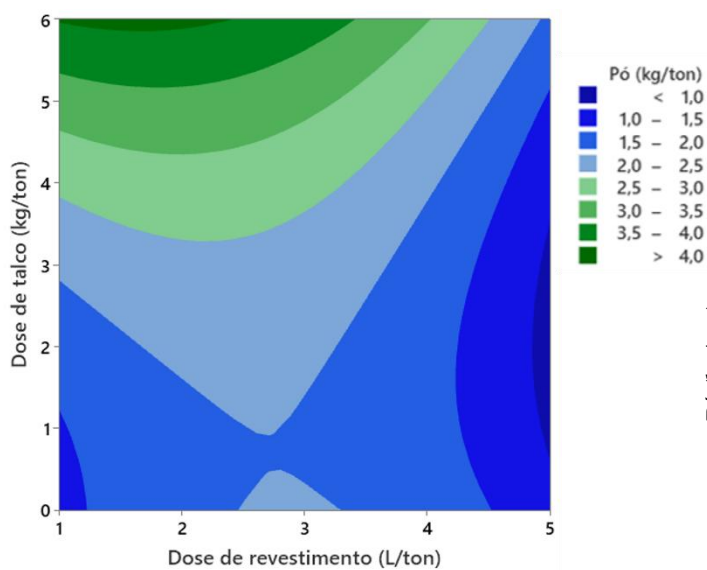




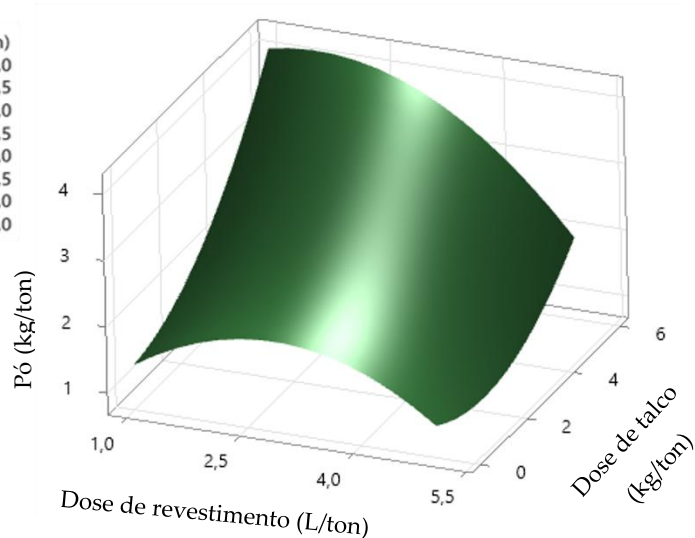
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.27- Gráficos de contorno (esquerda) e gráficos de superfície (direita) obtidos: a) Gráfico de contorno (Fluidiram); b) Gráfico de superfície (Fluidiram); c) Gráfico de contorno (Freeflow); d) Gráfico de superfície (Freeflow); e) Gráfico de contorno (Emulix); f) Gráfico de superfície (Emulix).

A tabela 4.24 resume os padrões encontrados na libertação de pó.

Tabela 4.24- Comportamento do pó considerando os três revestimentos analisados

Produto	Maior libertação de pó	Menor libertação de pó
Fluidiram	Talco alto + Revestimento baixo	Talco baixo + Revestimento médio a alto
Freeflow	Talco alto + Revestimento baixo	Revestimento alto (independentemente do talco)
Emulix	Talco alto + Revestimento baixo	Revestimento alto/baixo + Talco baixo

Assim, a análise conjunta dos gráficos de contorno e de superfície de resposta permite identificar alguns padrões relevantes:

- Em todos os produtos analisados, a combinação de baixas doses de revestimento com doses elevadas de talco, resulta no aumento da libertação de pó. Este comportamento sugere que na ausência de revestimento suficiente, o talco não adere adequadamente aos grânulos, e há mais libertação de pó durante a fluidização;
- Doses elevadas de revestimento reduzem a emissão de pó, independentemente da quantidade de talco adicionada. Ou seja, o revestimento atua como barreira que promove a adesão das partículas e dificulta a libertação das mesmas;
- Por fim, para doses de baixas tanto de revestimento líquido como de talco verificou-se que a libertação de pó tende a ser reduzida.

De salientar que para o revestimento Emulix a maior parte das combinações apresentam valores baixos de pó.

4.4.4 Aplicação das doses ideais obtidas a nível industrial

De modo a perceber se as soluções de ponto ótimo obtidas efetivamente minimizam a quantidade de pó e índice de caking sem comprometer a qualidade final do produto, foram testadas algumas soluções obtidas.

Foram testadas industrialmente as soluções resultantes da otimização com o produto revestido por Ryfert 14B. O produto utilizado foi o 20-12-0 ZICMACTIV com revestimento Ryfert 14B.

A tabela 4.25 apresenta as soluções de otimização obtidas, assim como, os valores de índice de caking e quantidade de pó previstos. Os valores da dose de revestimento e dose de talco foram arredondados para números inteiros, de modo, a facilitar a sua aplicação em contexto industrial.

Tabela 4.25- Soluções obtidas da otimização de resposta (Ryfert).

Solução	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Índice de caking (kgf)	Quantidade de pó (kg/ton)
1	1	0	0	0,34
2	3	5	0,1	0,41
3	3	4	0,1	0,26

A tabela 4.26 mostra as doses de revestimento e de talco testadas, assim como os respectivos resultados relativos ao índice de caking e revestimento retido.

Tabela 4.26- Doses aplicadas industrialmente e resultados de índice de caking e revestimento retido.

Solução	Dose de revestimento (L/ton)	Dose de talco (kg/ton)	Índice de caking (kgf)	Revestimento retido (L/ton)
1	1	0	0,5	0,89
2	3	5	0	2,87
3	3	4	0	3,10

De modo a estudar a quantidade de pó libertada, foram realizadas 5 repetições para cada solução. A tabela 4.27 apresenta os resultados de quantidade de pó obtidos e as respetivas médias.

Tabela 4.27- Quantidades de pó obtidas para as diferentes soluções.

Quantidade de pó (kg/ton)		
Solução 1	Solução 2	Solução 3
0,721	1,77	1,52
0,573	1,63	1,23
0,634	0,986	1,54
0,579	1,34	1,67
0,554	1,43	0,99
Valores médios		
0,612	1,43	1,39

A solução 1, correspondente a 1 L/ton de revestimento e sem talco, apresentou um índice de caking de 0,5 kgf e um revestimento retido de 0,89 L/ton. A quantidade de pó libertada variou entre 0,554 e 0,721 kg/ton, com média de 0,612 kg/ton. Comparando com os valores previstos, o índice de caking foi ligeiramente superior ao esperado, enquanto a quantidade de pó libertada foi superior à previsão de 0,341 kg/ton.

A solução 2, correspondente a 3 L/ton de revestimento e 5 kg/ton de talco, mostrou um índice de caking nulo, inferior ao previsto (0,1 kgf), e um revestimento retido de 2,87 L/ton. A quantidade de pó libertada variou entre 1,34 e 1,77 kg/ton, com média de 1,43 kg/ton, superior à previsão de 0,41 kg/ton.

Na solução 3, com 3 L/ton de revestimento e 4 kg/ton de talco, o índice de caking foi nulo, como previsto, e o revestimento retido foi de 3,10 L/ton. A quantidade de pó variou entre 0,990 e 1,67 kg/ton, com média de 1,39 kg/ton, também superior à previsão de 0,26 kg/ton.

Estes resultados mostram que, a ausência de talco para este tipo de revestimento pode não ser uma solução ideal, uma vez que, a mesma provocou alguma aglomeração, embora o valor tenha sido baixo (0,5 kgf).

Por outro lado, a adição de uma dose revestimento de 3 L/ton e uma dose de talco entre 4 e 5 kg/ton não provocou a aglomeração dos grânulos.

Relativamente à capacidade de previsão do modelo, verifica-se que as quantidades de pó obtidas foram superiores às previstas em todas as soluções, este fenómeno pode ser explicado por diversos fatores inerentes à complexidade do processo e às limitações do modelo e método. O subcapítulo seguinte aborda e analisa os possíveis motivos para ter ocorrido essa discrepância entre valores obtidos e valores previstos.

Embora não os valores de pó obtidos não serem iguais aos previstos, encontram-se, ainda assim, dentro dos valores que classificam o produto com boa qualidade, tendo em conta, a escala de pó criada.

Assim, a adição de uma dose revestimento Ryfert 14B de 3 L/ton e uma dose de talco entre 4 e 5 kg/ton, pode ser uma escolha adequada a colocar em futuros lotes de produção.

4.4.5 Avaliação de custos

Considerando os dados correspondentes ao mês de agosto de 2025 (inclusive), a SOPAC produziu 191 365 toneladas de adubo, das quais 107 081 toneladas foram aplicadas com

revestimento Ryfert 14B (tabela 4.28). Como tal, até ao tempo definido, 56% da produção total da fábrica levou revestimento Ryfert 14B.

Tabela 4.28- Estatísticas de produção até ao mês de agosto de 2025

Produção total (ton)	191 365
Produto com Ryfert 14B (ton)	107 081
% Produto com Ryfert 14B	56%

A aplicação de Ryfert 14B no produto é, maioritariamente, realizada com uma dosagem de 5 L/ton, enquanto a dosagem de talco é variável. Esta depende de fatores externos como: humidade exterior, humidade da matéria-prima, a temperatura do ambiente, entre outros fatores que podem afetar a qualidade do produto final. Geralmente, a dosagem é aplicada conforme a consistência do produto.

Durante o processo de otimização verificou-se que a aplicação do revestimento Ryfert podia ser reduzida de 5 L/ton para 3 L/ton, sem comprometer a qualidade do produto final.

A tabela 4.29 apresenta a comparação entre a dose de revestimento aplicada atualmente e a dose de revestimento otimizada obtida pelo modelo.

Tabela 4.29- Comparação entre a dose de revestimento aplicada atualmente e a dose de revestimento otimizada obtida pelo modelo.

Dose de revestimento aplicada atualmente (L/ton)	Dose de revestimento otimizada pelo modelo (L/ton)
5	3

Considerando que o Ryfert apresenta um preço de 1580 €/ton e que a densidade deste é 0,830 kg/L, obtém-se que o mesmo custa 1,31 €/L (tabela 4.30).

Tabela 4.30- Preço do revestimento Ryfert.

Preço Ryfert (€/ton)	1580
Preço Ryfert (€/L)	1,31

Deste modo, o custo de aplicação por tonelada de produção corresponde a 6,55 €/ton quando aplicados 5 L e a 3,93 €/ton quando aplicados 3 L. Multiplicando esses valores pela produção total obtém-se os valores dos custos totais associados à aplicação deste revestimento: 701 301 € (dose atual) e 420 828 € (dose otimizada). Assim, no período estudado caso tivesse

sido aplicada uma dosagem de 3 L/ton teriam sido poupados 280 473 € no período estudado (tabela 4.31).

Tabela 4.31- Comparação de custos entre a dose de revestimento aplicada atualmente e a dose otimizada

Dose aplicada (L/ton)	5	3
Custo (€/ton de produção)	6,55	3,93
Custo total (€)	701 301	420 828
Poupança desde o início do ano até ao mês de agosto (€)	280 473	

Esta poupança traduz-se numa redução dos custos de aproximadamente 40%

4.4.6 Análise da viabilidade dos modelos e limitações do método

Como se verificou anteriormente, as quantidades de pó obtidas não correspondem às previstas pelo modelo, pelo que, esta discrepância pode ser justificada de diferentes formas relacionadas com a complexidade do processo, limitações do modelo de previsão e limitações do método de quantificação de pó.

Em primeiro lugar, existe uma limitação associada à capacidade de previsão dos modelos. No subcapítulo 4.4.2 verificou-se que os modelos obtidos possuíam um R^2 preditivo baixo o que limita desde já a sua capacidade preditiva.

Por outro lado, os modelos de otimização são baseados em dados experimentais e simplificados matematicamente de modo a descrever o comportamento do sistema, no entanto, estes modelos não conseguem incluir todas as variáveis de processo real. O processo de granulação é um processo complexo, pelo que existem variadas variáveis que podem influenciar o processo e que são difíceis de controlar. Por exemplo, fatores como: a distribuição heterogénea do revestimento, variações de humidade, temperatura, velocidade de mistura a granulometria, dureza, assim como, a própria interação física entre o talco e as partículas do fertilizante, podem influenciar a adesão do talco às partículas e aumentar a libertação de pó.

Além disso, o modelo assume que o revestimento é aplicado de forma ideal, isto é, considera que o revestimento se fixa uniformemente nas partículas, quando na realidade não há evidências de que se verifique este fenómeno praticamente. Podendo existir partes de

revestimento que não aderem completamente ao grânulo ou até mesmo que adiram ao equipamento, reduzindo a proteção contra a produção de pó.

Visto por outra perspectiva, pode-se considerar também o número de ensaios e o número de réplicas realizado no design de experiências. Foram realizados 14 ensaios e com apenas uma réplica, uma vez que, as amostras são recolhidas diretamente da granulação, o que torna a recolha das mesmas demorada. Como tal, um maior número de réplicas poderia ter aumentado a robustez dos resultados e reduzir a variabilidade.

Para além destas limitações, também se deve considerar o próprio método de quantificação de pó baseado na fluidização. Uma vez que, a sua natureza pode introduzir variabilidade nos resultados, como foi verificado durante a validação do teste. Durante a fluidização, o fluxo de ar, a velocidade das partículas, assim como a forma como as partículas interagem entre si, podem alterar-se entre repetições, provocando flutuações nas medições.

Assim, a discrepância entre valores previstos e obtidos não invalida a utilidade do modelo, mas antes reforça a necessidade de validar experimentalmente as soluções de otimização propostas.

4.4.7 Análise da variabilidade ocorrida entre as doses planeadas e a quantidade de revestimento retido

Durante a análise dos resultados obtidos para o revestimento retido pelos grânulos verificou-se que a dose de revestimento planeada nem sempre coincide com a dose de revestimento efetivamente retida.

Para discutir as possíveis causas desta discrepância elaborou-se um digrama de Ishikawa que permite identificar, organizar e discutir os fatores que contribuem para o problema em análise. [55]

Como tal, as possíveis causas foram agrupadas em seis categorias: equipamento, método, material, mão-de-obra, meio ambiente e medição (figura 4.28).

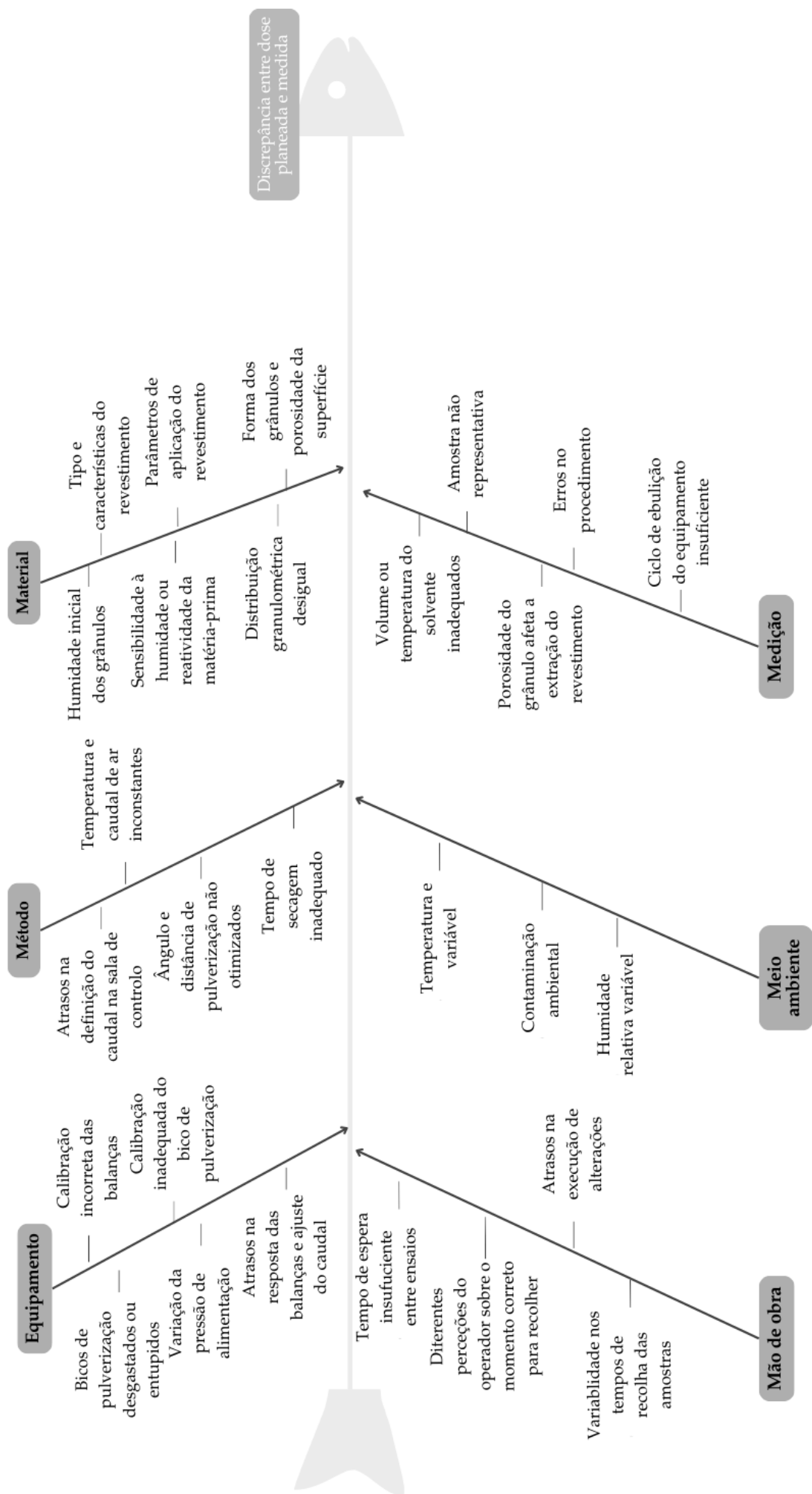


Figura 4.28- Diagrama de Ishikawa para identificar as causas das discrepâncias encontradas entre a dose de revestimento planeada e efetivamente retida.

Equipamento

O equipamento utilizado no processo de revestimento consiste num pulverizador que pode constituir uma das principais fontes de discrepância entre a dose planeada e a efetivamente retida.

O caudal de revestimento é definido na sala de controlo e ajustado em função do peso registado nas balanças. De seguida, os bicos de pulverização abrem consoante o caudal estabelecido, de modo, à quantidade pulverizada ser influenciada pela quantidade pesada.

Apesar do sistema estar concebido de modo, a garantir a correspondência entre a quantidade planeada e a pulverizada, podem ocorrer desvios. Se os bicos de pulverização estiverem desgastados, entupidos ou ocorrem variações na pressão de alimentação, o caudal real pode não corresponder ao caudal definido. Logo, nestes casos, a abertura dos bicos não assegura a deposição homogénea do revestimento no produto.

Outro problema pode estar associado a atrasos na resposta de leitura das balanças e o ajuste do caudal. Se ocorrem flutuações rápidas no peso registado, o sistema pode não reagir a tempo, levando a um excesso ou défice de revestimento pulverizado.

Além disso, a calibração incorreta das balanças pode induzir em erro os valores referência que servem como base de ajuste ao caudal.

A calibração dos bicos de pulverização é outro aspeto fundamental para o desempenho do processo. Caso a mesma não seja adequada, ou seja, os bicos não estão ajustados corretamente para pulverizar a quantidade certa de material, assim como para assegurar uma distribuição uniforme sobre os grânulos, podem surgir desvios significativos entre a quantidade planeada e a efetivamente retida. A deposição de caudal superior ao previsto provoca deposições excessivas enquanto um caudal inferior origina zonas mal revestidas.

Método

Relativamente ao método, a principal limitação consiste no facto do caudal de revestimento ser definido na sala de controlo e ajustado em função do peso registado nas balanças. Embora este procure garantir a correspondência entre a quantidade pesada e pulverizada, a apresenta vulnerabilidades que podem comprometer a distribuição uniforme do revestimento.

Em primeiro lugar, o sistema está suscetível a atrasos de resposta, como flutuações rápidas no peso que podem não ser acompanhadas a tempo pelo ajuste de caudal.

Para além disso, o tempo de secagem representa outro fator importante. Tempos curtos podem comprometer a adesão do revestimento, enquanto tempos longos favorecem a fissuração dos grânulos. Também a temperatura e o caudal de ar influenciam a estabilidade do revestimento final.

Por outro lado, o ângulo e a distância, de pulverização, afetam diretamente a distribuição sobre os grânulos, podendo conduzir a uma deposição irregular se não forem otimizados. Por fim, parâmetros de secagem como a temperatura e o caudal de ar influenciam a taxa de evaporação do solvente e a estabilidade do revestimento final.

Material

As características das matérias-primas utilizadas exercem também um grande impacto. A humidade inicial dos grânulos é um fator determinante, pois níveis elevados favorecem a absorção do revestimento e reduzem a retenção superficial, enquanto grânulos muito secos dificultam a adesão. Por outro lado, matérias-primas com maior sensibilidade à humidade ou suscetibilidade a reações podem comprometer a adesão.

A distribuição granulométrica constitui também um fator importante, uma vez que, grânulos de diferentes tamanhos apresentam superfícies distintas, conduzindo a quantidades diferentes de revestimento aderido.

Dentro forma física dos grânulos também a forma dos grânulos e porosidade da superfície são determinantes na retenção de produto. Partículas mais esféricas tendem a favorecer uma deposição mais uniforme do revestimento, enquanto partículas irregulares aumentam a variabilidade de adesão.

Por outro lado, são utilizados diferentes tipos de revestimentos sendo que, as características dos mesmos também variam, como a viscosidade e a capacidade de o revestimento se espalhar uniformemente, afetando a uniformidade e eficiência de aderência.

Um revestimento com uma boa dispersão origina gotículas mais finas e regulares, melhorando a cobertura, enquanto um com má dispersão pode formar gotículas maiores, que resultam em deposição desigual.

É importante considerar que os revestimentos apresentam indicações específicas de aplicação, nomeadamente a necessidade de agitação e manutenção de temperaturas adequadas. Caso estes parâmetros não sejam cumpridos, a viscosidade e a dispersão do material, pode conduzir a uma aplicação inadequada do produto.

Mão de obra

O fator humano é inevitável e tem de ser considerado para analisar o processo pois, pode induzir a variabilidade significativa.

Em relação à mão de obra, ocorreu uma comunicação constante entre o operador da sala de controlo e a pessoa que recolhia as amostras. O operador avisava quando as doses planeadas já estavam aplicadas, e após um intervalo de 5 a 10 minutos era recolhida a respetiva amostra. Após a recolha o operador da sala de controlo era avisado que poderia passar para o próximo ensaio e assim sucessivamente.

Apesar de esta interação permitir uma monitorização do processo, introduz a componente da variabilidade provocada pela falha humana uma vez que, pode afetar tempos de recolha entre amostras.

Podem ocorrer recolhas antecipadas ou tardias, perceções individuais diferentes de quando o produto estará apto para ser recolhido e ainda atrasos na execução das alterações.

Meio Ambiente

As condições ambientais da zona de processo, como temperatura e humidade relativa do ar, influenciam de forma direta a adesão e secagem do revestimento.

A temperatura e a humidade relativa do ar podem induzir variações elevadas, como alterar a viscosidade do revestimento, afetando a adesão aos grânulos e a taxa de absorção dos grânulos.

Noutra perspetiva, as contaminações ambientais podem afetar diretamente a qualidade do revestimento. Estas contaminações podem alterar a aderência do revestimento, uma vez que partículas suspensas no ar podem depositar-se sobre a superfície dos grânulos e interferir na sua cobertura. Podem ainda modificar a composição do produto final, através de reações com o revestimento ou com grânulos.

Medição

A determinação do teor de anti aglomerante, embora baseada num procedimento padronizado, pode conduzir a discrepâncias devido a várias características da amostra, do solvente, do equipamento e do procedimento.

A amostra recolhida pode não ser totalmente representativa, uma vez que o revestimento pode não ter sido aplicado uniformemente sobre os grânulos, provocando variações significativas. Também a porosidade do grânulo pode afetar a extração do revestimento, uma vez que os grânulos mais porosos absorvem revestimento no interior, dificultando a dissolução completa durante a extração com clorofórmio.

Quanto ao solvente, o volume utilizado e a temperatura durante a extração podem afetar a eficiência da dissolução do revestimento.

Em relação ao equipamento, a eficácia do ciclo de ebulição é fundamental, uma vez que uma ebulição insuficiente pode impedir que o solvente dissolva totalmente o revestimento.

O posicionamento do cartuxo é igualmente crítico, pois se o cartuxo não estiver completamente imerso, parte do revestimento pode não entrar em contacto com o solvente, reduzindo a sua recuperação.

Por fim, o procedimento apresenta pontos onde podem ocorrer erros, nomeadamente nas pesagens iniciais e finais ou na pesagem da amostra no cartuxo.

5 Conclusões e propostas para o futuro

O presente trabalho consistiu na análise da influência do índice de caking e da formação excessiva de pó na qualidade do produto final.

Primeiramente, foi realizada a avaliação das condições operatórias do método de fluidização utilizado para a quantificação do pó numa determinada amostra. Foram estudadas as variáveis operatórias do teste, nomeadamente, pressão do ar, massa da amostra e tempo de teste e após este estudo, definiram-se as condições ótimas de operação: pressão de 0,5 MPa, massa de amostra de 100 g e duração do teste de 10 minutos. O tempo de 10 minutos foi selecionado por se verificar que, até este intervalo, o comportamento da libertação de pó é semelhante entre vários ensaios repetidos, conferindo repetibilidade ao método até este tempo. Após os 10 minutos de teste, verificou-se que ocorria maior dispersão entre as repetições realizadas, o que leva a crer que após esse tempo o pó libertado era proveniente, maioritariamente, da abrasão e colisões entre os grânulos.

No entanto, esta hipótese baseia-se apenas em observações comportamentais, sendo necessária a realização de métodos complementares que caracterizem as partículas finas e permitam distinguir entre as partículas superficiais dos grânulos e as partículas provenientes da abrasão e colisões entre partículas.

Por exemplo, métodos que visam a análise morfológica e granulométrica das partículas finas que permitam observar a forma, a textura e o tamanho das mesmas. Quanto à caracterização química das partículas, podem ser empregues métodos que permitam identificar diferenças composicionais entre as partículas superficiais e internas.

Foi proposta uma escala que permite classificar a qualidade do produto com base na quantidade de pó, onde foram submetidas ao teste várias amostras de diferentes tipos de adubo. A partir dessa escala determinou-se que adubos com uma quantidade de pó superior a 9 kg/ton podem ser impróprios para aplicação em campo.

A aplicação do método de quantificação de pó a um determinado lote industrial permitiu identificar relações relevantes entre a quantidade de pó libertado e outros parâmetros de qualidade física do produto final, tais como, o teor de humidade, a quantidade de revestimento anticaking e a dureza média dos grânulos.

De forma geral, observou-se que: teores de humidade elevados tendem a estar associados a maiores quantidades de pó libertado; maiores teores de revestimento estão associados a

menor formação de pó, o que vai ao encontro com a função protetora do revestimento; e uma dureza dos grânulos proporciona uma menor libertação de pó, evidenciando que os grânulos resistentes são menos suscetíveis à fragmentação durante o manuseamento.

No entanto, a presença de pontos discrepantes nas figuras que relacionam estas variáveis com a formação de pó, evidencia que outros fatores como variações no processo produtivo, parâmetros operacionais ou a própria variabilidade associada ao método de quantificação também podem influenciar os resultados.

A análise da evolução da quantidade de pó ao longo das diferentes amostras recolhidas no lote demonstrou uma estabilidade aceitável no processo, o que sugere uma consistência aceitável no produto, e a variabilidade observada reforça a necessidade de inserir este parâmetro no controlo de qualidade da fábrica. Por outro lado, é importante que futuramente seja recolhido um número mais elevado de amostras, assim como, a repetição do estudo para outros lotes industriais para reforçar as tendências e relações observadas.

A aplicação do DoE ao produto 7-14-14 com o revestimento Ryfert 14B permitiu avaliar os efeitos da dose de revestimento e da dose de talco sobre duas variáveis críticas da qualidade física do produto: a quantidade de pó libertado e a tendência à formação de caking.

Relativamente aos modelos de regressão de superfície de resposta realizados para os diferentes revestimentos a análise estatística revelou que diferentes fatores significativos para libertação de pó para os diferentes revestimentos, destacando-se: a dose de talco, a dose de revestimento e a interação entre estes. Assim, os resultados sugerem que, a aplicação conjunta e equilibrada do revestimento e do talco é fundamental para melhorar a qualidade do fertilizante, minimizando defeitos como o pó e o caking.

O modelo de regressão de superfície de resposta permitiu obter algumas conclusões, tais como: o aumento da dose de revestimento reduz a formação de pó, enquanto o aumento da dose de talco, apesar de contribuir para a redução do caking, mostrou tendência a aumentar a quantidade de pó, particularmente em condições de revestimento baixo. Assim, é possível concluir que o revestimento atua como barreira protetora e o talco quando usado em excesso, pode contribuir para o aumento de partículas finas não aderidas.

Embora, as equações de regressão tenham-se mostrado válidas, com valores de R^2 ajustado acima de 60% em ambos os casos, os valores de R^2 preditivo obtidos foram baixos o que limita a capacidade do modelo para novos dados fora do intervalo estudado.

A otimização dos fatores indicou que a combinação de uma dose de revestimento Ryfert de 3 L/ton e uma dose de talco de 4 ou 5 kg/ton proporciona uma boa qualidade de produto com baixo caking e uma formação reduzida de pó.

A análise dos custos permitiu concluir que, no período entre janeiro e agosto (inclusive) de 2025, se tivesse sido colocada a dose de revestimento otimizada (3 L/ton) ao invés de 5 L/ton, teria havido uma poupança de aproximadamente 280 473 €, representando uma redução de custos de cerca de 40%, em 8 meses.

A análise conjunta dos gráficos de contorno e das superfícies de resposta revelou padrões entre os três produtos, nomeadamente: a combinação de baixas doses de revestimento com doses elevadas de talco resulta num aumento da libertação de pó, indicando que o talco, na ausência de revestimento suficiente, não adere bem aos grânulos; doses elevadas de revestimento reduzem a emissão de pó independentemente da quantidade de talco, sugerindo que o revestimento funciona como uma barreira que promove a adesão das partículas; doses baixas tanto de revestimento quanto de talco também tendem a diminuir a libertação de pó.

O revestimento Emulix destacou-se, uma vez que, a maioria das combinações resultou numa baixa libertação de pó, sugerindo uma melhor eficiência na redução da emissão destas partículas.

Assim, os resultados obtidos têm uma aplicabilidade direta na indústria da SOPAC. A validação do método de quantificação de pó permite à empresa implementar uma ferramenta robusta de controlo de qualidade, assegurando a deteção de lotes com maior propensão à formação de poeiras. A escala de classificação desenvolvida consegue avaliar a qualidade dos adubos, facilitando a tomada de decisão. Por fim, a otimização das doses de revestimento e de talco, através da metodologia de superfície de resposta, revelou potencial para reduzir custos de produção, mantendo a qualidade do produto final e aumentando a satisfação do cliente.

Referências Bibliográficas

- [1] G. S. Hunter, “Dry fertilizer compositions and method for making the same”. U.S. Patente 6,558,445 B2, 6 maio 2003.
- [2] Metso: Outotec, “Granulação de fertilizantes: como ter um processo mais eficiente,” [Online]. Available: https://www.metso.com/globalassets/ebook/job-mo-83_ebook_fertilizantes.pdf. [Acedido em 2 julho 2025].
- [3] M. L. Senhaji, A. Hafnaoui, M. Khouloud, A. E. Agri, A. Boulahna e M. E. Asri, “Formulation of anti-dust coating agent for monoammonium phosphate,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 216, 2021. doi: 10.1016/j.chemolab.2021.104375.
- [4] T. Bloomer, “Dust supression composition and method”. U.S. Patente 2015/0115197 A1, 30 abril 2015.
- [5] E. F. Hansen, T. Wasvik e S. G. Snartland, “Agricultural compositon and conditioning agent”. EP Patente 1 390 322 B1, 3 maio 2006.
- [6] R. Martínez e R. Fajardo , “Anti-caking compositions for fertilizers”. Espanha Patente 2 173 468 B1, 2 janeiro 2008.
- [7] M. Lloyd Jr, G. Nifong, D. Robertson, H. El-Shall e R. Akins, “Fugitive dust control for phosphate fertilizer,” Florida Institute of Phosphate Research , Bartow, Florida, 1988.
- [8] R. Baird, S. Kabiri, F. Degryse, R. Silva, I. Andelkovic e M. McLaughlin, “Hydrophobic coatings for granular fertilizers to improve physical handling,” *Powder Technology*, vol. 424, p. 2-12, 2023. doi: 10.1016/j.powtec.2023.118521.
- [9] Rigordiz, Lda, “SOPAC - Sociedade Produtora De Adubos Compostos S.A.,” 31 01 2025. [Online]. Available: <https://www.rigorbiz.pt/sopac-sociedade-produtora-de-adubos-compostos-s-a?>. [Acedido em 17 setembro 2025].

- [10] Tec4Green, “ADP Fertilizantes, S.A.,” 2024. [Online]. Available: <https://tec4green.com/membros-do-consorcio/adp-fertilizantes-sa?>. [Acedido em 3 setembro 2025].
- [11] IPAC - Instituto Português de Acreditação, 2021. [Online]. Available: http://www.ipac.pt/pesquisa/ficha_lae.asp?ID=L0752. [Acedido em 5 setembro 2025].
- [12] Fertiberia, “Fertiberia TECH,” 2025. [Online]. Available: <https://www.fertiberia.com/pt-pt/categoria-produto/agricultura/fertiberia-tech-pt-pt/>. [Acedido em 19 setembro 2025].
- [13] C. Avsar e A. Ulusal, “Granular fertilizer caking: A research on the performance evaluation of coating agents,” *European Journal of chemistry*, vol. 12, nº 3, pp. 273-278. , setembro 2021. doi: 10.5155.
- [14] R. N. Roy, A. Finck, G. J. Blair e H. L. S. Tandon, “Plant nutrition for food security,” em *FAO Fertilizer and plant nutrition bulletin* , Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006, pp. 25-42.
- [15] A. Rakshit, “Fertilizer Manual,” Institute of Agricultural Science, Varanasi, India.
- [16] N. ALnaass, H. Agil e H. Ibrahim, “Use of fertilizers or importance of fertilizers in agriculture,” *International Journal of Advanced Academic Studies*, vol. 3, nº 2, pp. 52-57, 2021. doi: 10.33545/27068919.2021.v3.i2a.770.
- [17] R. Rodrigues, “Influência das condições de processo na granulação de super simples em tambor rotativo,” Tese de doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2012.
- [18] J. Barros, “Fertilidade do solo e Nutrição das plantas”, documentação de apoio, Universidade de Évora, Évora, 2020.
- [19] D. Rutland, Manual for Determining physical properties of fertilizer, Alabama, 1986.
- [20] H. Filho, P. Moraes, U. Baruffi, E. Carneiro, C. Ribeiro, J. Bianchi, C. Fino, E. Oshinia e J. Alcarde, Manual de Controle de qualidade de fertilizantes sólidos minerais sólidos, 1988.
- [21] A. Benzaouia, H. Belbsir, S. Kounbach, S. Laassiri, A. Laamaoui, R. Labiad e R. Benhida, “Exploring the influential factors of granular fertilizer caking: a comprehensive review,” *Chemical Papers*, pp. 1275-1280, 2024. doi:<https://doi.org/10.1007/s11696-024-03856-x>.

- [22] F. Guilherme, “Desenvolvimento e otimização da fase de granulação usando a Tecnologia de Leito Fluido,” Tese de Mestrado, Departamento de Tecnologia Farmacêutica, Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [23] J. Sinden, “Técnicas de granulação,” Consultoria e Assesoria Técnica.
- [24] A. Pocius, E. Jotautiene, R. Mieldazys, A. Jasinskas e V. Kucinskas, “Investigation of granulation process parameters influence on granulated fertilizer compost properties,” *Engineering for rural development*, vol. 8, nº 5, pp. 407-412, 2014. doi: 10.20959/wjpps20195-13774.
- [25] S. Shahidulla, A. Hafsa e S. A. Azeez, “Granulatin techniques: an overview,” *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, vol. 8, nº 5, pp. 525-533, 2019. doi: 10.20959/wjpps20195-13774.
- [26] J. Sinden, “Granulação,” Consultoria e Assesoria Técnica.
- [27] V. Simone, D. Caccavo, A. Dalmoro, G. Lamberti, M. d’AmoreAnna e A. Barba, “Inside the Phenomenological Aspects of Wet Granulation: Role of Process Parameters,” *Granularity in Materials Science*, pp. 64-68. , 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79840>.
- [28] A. C. R. Barros, A. F. P. d. Campos, A. P. S. Capuci e M. L. Begnini, “Effectiveness of anti-dusting in the suppression of fertilizer dust abstract,” *RGSA –Revista de Gestão Social e Ambiental*, vol. 18, nº 12, pp. 1-9, 2024. doi:<https://doi.org/10.24857/rgsa.v18n12-222>.
- [29] D. Rutland, “Fertilizer caking: mechanisms, influential factors, and methods of prevention,” *Fertilizer Research*, vol. 30, nº 1, pp. 39-106, 1991. doi:10.1007/BF01048832.
- [30] A. Albadarin, T. Lewis e G. Walker, “Granulated polyhalite fertilizer caking propensity,” *Powder Technology*, vol. 308, pp. 193-199, 2017. doi:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.004>.
- [31] J. Barreiro, “Physical-chemical characteristics and factors affecting water sorption and caking of NPK 10-20-20 MOP (Bagfas) fertilizer”, Cargo Inspection Service.
- [32] C. Carlson, “Fertilizers and Soil Amendments: Dust Suppression Through Coating,” [Online]. Available: <https://feeco.com/fertilizers-and-soil-amendments-dust-suppression-through-coating/>. [Acedido em 23 maio 2025].

- [33] A. Ulusal e C. Avsar, "Understanding Caking Phenomena in Industrial Fertilizers: A Review," *Chem. Biochem. Eng. Q*, vol. 34, nº 4, pp. 209-218, 2020. doi:<https://doi.org/10.15255/CABEQ.2020.1866>.
- [34] European committee for standardization, "Fertilizers - Determination of dust content," 2021.
- [35] APA - Agência Portuguesa do Ambiente, "Partículas em suspensão (PM)," dezembro 2021. [Online]. Available: <https://apambiente.pt/ar-e-ruído/particulas-em-suspensao-pm>. [Acedido em 4 agosto 2025].
- [36] Parlamento Europeu e do conselho, "Directiva 2008/50/CE relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa," *Jornal Oficial da União Europeia*, p. 1-56, 2015.
- [37] MinTech, "Dust-Related Challenges Facing the Fertilizer Industry and How to Address Them," 2022. [Online]. Available: <https://mintech.com/dust-related-challenges-facing-the-fertilizer-industry-and-how-to-address-them/#:~:text=Dust%20suppression%20spray%20systems%20are%20the%20most,gro und%20or%20return%20to%20their%20material%20source>. [Acedido em 23 agosto 2025].
- [38] A. Ohlsson, "Fertiliser coatings," The international Fertiliser Society, Reino Unido, 2000.
- [39] H. Seddighi, K. Shayesteh, N. Omrani e P. Es'haghi, "Fertilizers Coating Methods: A Mini Review of Various Techniques," *Chemical Research and Technology*, vol. 1, p. 38-48, 2024.
- [40] IERRYYS Talc, "Product Data Sheet Luzenac Y700".
- [41] M. Ogzewalla, A. M. Carlini e J. Barnat, "Dust and anticaking resistant fertilizer". U.S. Patente 2017/0204019 A1, 20 julho 2017.
- [42] H. Ushijima e R. Silva, "Concentrated sugar additive as anti-dusting agent". U.S. Patente 2014/0345342 A1, 27 novembro 2014.
- [43] R. Julião, "Dimensionamento de um secador de rolhas de leite em jorro para 5000 rolhas/hora," Projeto de fim de curso, Mecânica e Gestão da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.

- [44] J. Shabanian, R. Jafari e J. Chaouki, "Fluidization of Ultrafine Powders," *International Review of Chemical Engineering*, vol. 4, nº 1, 2012.
- [45] SOPAC, "Procedimento do laboratório - determinação do teor anti aglomerante," 2003.
- [46] SOPAC - Sociedade Produtora de Adubos Compostos, "Procedimento de laboratório - Determinação da humidade (secagem a 105 °C)," 2004.
- [47] SOPAC - Sociedade Produtora de Adubos Compostos, "Procedimento de laboratório - determinação da dureza do grão," 2003.
- [48] SOPAC - Sociedade Produtora de Adubos Compostos, "Procedimento de laboratório - Determinação do índice de aglomeração," 2003.
- [49] D. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 8ª ed., Arizona: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 478-500.
- [50] K. Carley, N. Kamneva e J. Reminga, "Response Surface Methodology," CASOS Technical Report, ISRI - Institute for Software Research International , 2004.
- [51] W. Omar, "Design Of Experiment (DOE) and response surface methodology (RSM)," 12 agosto 2015. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Wan-Nor-Nadyaini-Wan-Omar/publication/320546798_Design_of_experiment_and_Response_surface/links/59eb0d73aca272cdddb9a63/Design-of-experiment-and-Response-surface.pdf. [Acedido em 23 agosto 2025].
- [52] M. Souza, M. Fernandes e R. Miranda, "Otimização dos parâmetros de soldagem a ponto por resistência em uma indústria automotiva por meio da análise de experimentos e metodologia de superfície de resposta," *Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)*, vol. 22, nº 2, pp. 134-138, 2013. doi: 10.14393/19834071.2013.20995.
- [53] B. Durakovic, "Design of Experiments Application, Concepts, Examples: State of the Art," vol. 5, nº 3, pp. 421-439, 2017. doi: 10.21533/pen.v5i3.145.
- [54] Distrijem, "Technical Data Sheet Emulix 921," France.
- [55] L. Liliana, "A new model of Ishikawa diagram for quality assessment," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 161, p. 1-6, 2016. doi:10.1088/1757-899X/161/1/012099.

[56] T.Milheiro, "Tendência de formação/acumulação de pó no produto final", Tese de Mestrado, Departamento de Química, NOVA School of Science and technology, Lisboa, Portugal, 2024.

Anexo I – Planeamento experimental

Neste anexo são apresentadas as tabelas I.1 a I.3 que mostram os planeamentos experimentais iniciais, onde os fatores utilizados foram a dose de revestimento e a dose de talco e as respostas a quantidade de pó e o índice de caking.

Tabela I . 1- Planeamento experimental inicial relativo ao revestimento Ryfert 14B

Ensaio	Dose de revestimento (L/ton)
1	1
2	5
3	1
4	3
5	5
6	3
7	3
8	3
9	3
10	5
11	3
12	3
13	1
14	3

Tabela I . 2- Planeamento experimental inicial relativo ao revestimento Fluidiram 6171

Ensaio	Dose de revestimento (L/ton)
1	1
2	5
3	1
4	3
5	5
6	3
7	3
8	3
9	3
10	5
11	3
12	3
13	1
14	3

Tabela I . 3- Planeamento experimental inicial relativo ao revestimento Freeflow 971

Ensaio	Dose de revestimento (L/ton)
1	3
2	3
3	3
4	1
5	3
6	3
7	5
8	5
9	3
10	1
11	3
12	3
13	1
14	5



2025

CAROLINA CARDOSO

Redução de pó e caking em fertilizantes: validação de método laboratorial e aplicação da metodologia superfície de resposta