

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO – UFTM
PROGRAMA DE MESTRADO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
BRUNO DE SOUSA BOAVENTURA**

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO DE
GRANULAÇÃO DE RESÍDUO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES PARA
OBTENÇÃO DE PRODUTO COM VALOR AGREGADO**

UBERABA
2018

BRUNO DE SOUSA BOAVENTURA

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO DE
GRANULAÇÃO DE RESÍDUO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES PARA
OBTENÇÃO DE PRODUTO COM VALOR AGREGADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Inovação Tecnológica, área de concentração em processos tecnológicos.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires

UBERABA
2018

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

B636d Boaventura, Bruno de Sousa
Desenvolvimento e otimização de processo de granulação de resíduo da
estação de tratamento de efluentes da indústria de fertilizantes para obtenção
de produto / Bruno de Sousa Boaventura. -- 2019.
44 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) -- Uni-
versidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires
Coorientadores: Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer e Prof. Dr. Ale-
xandre de Faria Lima

1. Resíduos industriais. 2. Adubos e fertilizantes - Indústria. I. Pires, Ri-
cardo Francisco. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 62-665.9

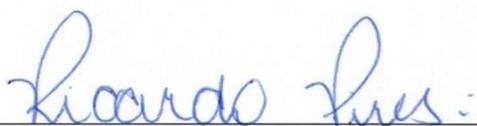
BRUNO DE SOUSA BOAVENTURA

DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO DE GRANULAÇÃO
DE RESÍDUO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES PARA OBTENÇÃO DE PRODUTO

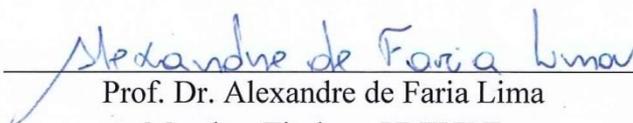
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade Federal
do Triângulo Mineiro, como requisito para
obtenção do título de mestre.

Uberaba, 14 de fevereiro de 2019

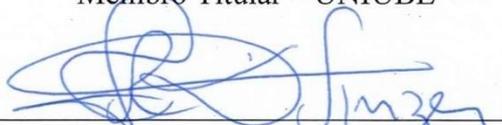
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires
Orientador – UFTM



Prof. Dr. Alexandre de Faria Lima
Membro Titular – UNIUBE



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

AGRADECIMENTOS

Agradecer é reconhecer que em algum momento precisou-se de apoio e que alguém se dispôs a ajudar. Agradeço primeiramente a Deus por possibilitar a realização dos meus sonhos e planos, que me deu força e me amparou nos momentos difíceis.

Reverencio o Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires pela sua dedicação na orientação deste trabalho, partilhando comigo as suas ideias, conhecimento e experiência, e por meio dele, eu me reporto a todos meus mestres, em especial ao professor Dr. Jose Roberto Delalibera Finzer pelas contribuições que foram fundamentais.

Agradeço aos meus pais que aceitaram viver comigo o meu sonho. A vocês todo o meu amor e gratidão, que são meus exemplos de vida. Agradeço também à minha namorada por todo carinho, compreensão, companheirismo e principalmente paciência e incentivo que foram tão importantes. Vocês foram testemunhas oculares das noites em claro, das ansiedades, de todos os sofrimentos e mais do que qualquer um sabem que a jornada foi longa e que as pedras no caminho foram muitas.

A Mosaic Fertilizantes de Uberaba-MG pelo material cedido para os testes, a equipe de engenharia de processos pela prontidão e apoio, em especial ao gerente industrial Guilherme Fileto, engenheiro de processos Lucas Guarato e supervisor de produção Luís Gustavo pela disponibilidade de tempo, atenção, ensinamentos e colaboração. Aos meus amigos de equipe da gerência de nutrição animal da Mosaic Fertilizantes pelo suporte e pelo esforço de cada um durante minha ausência.

Agradeço ao diretor executivo da Labfert Análises Vinícios Margato e ao engenheiroquímico Fabrício Gomes Meneses da Satis Fertilizantes de Araxá-MG pelo apoio na realização das análises.

Ao engenheiro químico Lemuel Marçal pelo apoio na realização de todos os testes em bancada e piloto, e pelo incentivo e troca de informações fundamentais e estratégicas.

A todos que me incentivaram e contribuíram para conclusão deste trabalho, amigos e colegas do curso de mestrado pelas trocas de experiências e conhecimento que foram essenciais.

Resumo: O artigo em questão abordou a questão do processo de granulação de resíduos da indústria de fertilizantes para a obtenção de um novo produto. Durante o processo foram avaliados as variáveis como acidez, umidade, tempo de granulação, dureza do produto final e eficiência de granulação. O processo de granulação permite que o fertilizante seja aplicado de uma maneira mais rápida e homogênea ao solo, facilitando a ação em toda região necessária. Esse processo permite melhorar os aspectos físicos do fertilizante, reduzindo problemas de empedramento e aglomeração, além de reduzir a quantidade de pó. A partir de uma pesquisa experimental que estudou as variáveis dos experimentos feitos com resíduos 1 e 2, que simulou as zonas de mistura no granulador ficou claro a influência das mesmas na distribuição granulométrica das partículas e características dos grânulos formados, como resistência física e mecanismo de crescimento. Os grânulos gerados a partir dos experimentos mostraram resultados em relação à resistência, solubilidade, eficiência de granulação, tempo de granulação e rigidez.

Palavras-chaves: Granulação. Fertilizantes. Resíduos.

Abstract: The article in question addressed the question of the process of granulating waste from the fertilizer industry to obtain a new product. During the process were evaluated the variables such as acidity, humidity, granulation time, hardness of the final product and granulation efficiency. The granulation process allows the fertilizer to be applied from a faster and homogeneous soil to the soil, facilitating the action in any necessary region. This process improves the physical properties of fertilizers, reduces cobblestone and agglomeration problems, and reduces the amount of dust. From an experimental study that studied the variables of the experiments made with residues 1 and 2, which simulated the mixing zones in the granulator, it was clear the influence of the same on the particle size distribution and characteristics of the granules formed, as physical resistance and mechanism of growth. The granules generated from the experiments showed results in relation to strength, solubility, granulation efficiency, granulation time and stiffness.

Keywords: Granulation. Fertilizers. Waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O processo de desenvolvimento e fotossíntese. Fonte: Manual Internacional de Fertilidade do solo, 1998.....	13
Figura 2 Fluxograma de produção de fertilizantes. Fonte: Panorama de Mercado de Fertilizantes, Ministério da Fazenda, 2011.....	15
Figura 3 – Zona de Granulação. Fonte: Kiiski, 2011.....	20
Figura 4 - Modificação das forças e estruturas no crescimento granular. Fonte: Adaptado de Hapgood et al (2006).....	21
Figura 5 - Aglomeração de partículas explicada pelo número de Stokes. Fonte: Adaptado de Hapgood et al (2006).....	23
Figura 6 – Mecanismos de formação de partículas. Fonte: Rodrigues, 2012.....	26
Figura 7 – Esquema geral mostrando as etapas principais dos experimentos.....	31
Figura 8 – Matriz de Experimentos do Planejamento 01 adimensional codificada construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 03 variáveis independentes e 01 réplica no centro.....	32
Figura 9 – (1) Resíduo 1 a esquerda e resíduo 2 a direita. (2) Da esquerda para direita, o último é o material adequado onde foi encontrado o ponto para iniciar os testes de granulação, após ajustar todo o conjunto do granulador, rotação, ângulo de granulador e bico spray de adição de líquidos.....	40
Figura 10 – Peneiras #7 , #8 , #9 , #40 e fundo	40
Figura 11 – Produto nas peneiras #8 e #9.....	40
Figura 12– Gráfico tempo de granulação e ph na eficiência.....	41
Figura 13 - Gráfico umidade e tempo de granulação na eficiência	42
Figura 14 - Gráfico tempo de granulação e umidade na dureza	43
Figura 15 - Gráfico tempo de granulação e ph na dureza.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elementos Essenciais.....	12
Tabela 2 – Relação entre elemento químico e função para o organismo vivo.....	13
Tabela 3 – Solubilidade de fertilizantes em água com diferentes temperaturas.....	19
Tabela 4 – Mecanismos de formação de formulações comerciais e durezas (IFDC).....	27
Tabela 5 - Características do efluente da lagoa de recirculação.....	30
Tabela 6 – Variáveis a serem analisadas no teste de granulação.....	33
Tabela 7 - Matriz de planejamento Statistica.....	33
Tabela 8 - Dados do granulador.....	36
Tabela 9 - Caracterização do Resíduo 1.....	38
Tabela 10 - Caracterização do Resíduo 2.....	38
Tabela 11 - Respostas de dureza e eficiência de granulação dos 16 experimentos.....	39
Tabela 12 - Resultado da análise química do produto final.....	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 Objetivo geral	9
1.2 Objetivos específicos	9
1.3 Resultados esperados	10
2. REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1 Anatomia E Fisiologia Vegetal	11
2.2 Um Pouco Sobre Fertilizantes	14
2.3 Granulação	16
2.3.1 <i>Zona de Granulação</i>	19
2.3.2 Mecanismos formadores de partículas.....	20
2.3.3 <i>Coalescência e Nucleação</i>	24
2.3.4 <i>Atrito e Quebra</i>	26
2.4 Crescimento em camadas e consolidação de grãos	27
2.5 Águas industriais da produção de fertilizantes	28
2.5.1 <i>Primeiro estágio</i>	28
2.5.2 <i>Segundo estágio</i>	29
2.5.3 <i>Resíduos do tratamento</i>	30
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1. Descrição dos Experimentos	31
3.1.1 <i>Planejamento dos experimentos</i>	32
3.1.2 – <i>Tambor Granulador</i>	34
3.1.3 – <i>Resíduo 1 e Resíduo 2</i>	34
3.1.4 – <i>Reciclo</i>	34
3.1.5 <i>Análises Físicas e Químicas</i>	34
3.1.6 – <i>Técnicas de Otimização</i>	34
3.2 Dados do granulador de bancada	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Eficiência de Granulação	40
4.2 Dureza	42
5. CONCLUSÕES	45
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	45
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Relatório de Insegurança Alimentar no Mundo, elaborado pela FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), em 2014, o Brasil saiu do mapa da fome elaborado pela mesma. Isso foi possível devido ao desenvolvimento de políticas públicas e sociais que refletiram na diminuição da fome e da pobreza no país. Contudo, projeções da ONU apontam que até 2050 o mundo terá 9,3 bilhões de pessoas e a produção de alimentos terá de aumentar cerca de 70% para suprir essa demanda populacional (ARAÚJO, 2014). Para suprir a demanda populacional, a produção anual de cereais deverá aumentar em 10 bilhões de toneladas por ano e a oferta de carne em deverá aumentar em 270 milhões de toneladas (FAO, 2009).

O Brasil possui um cenário atual favorável para o desenvolvimento da agricultura e produção de carnes e, por isso, ganha um importante espaço no cenário mundial, pois é o maior exportador de carnes de aves e bovinas e o quarto exportador de carnes suínas. Em relação à agricultura, o país é o segundo maior exportador de produtos agrícolas e agroalimentares, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Em 2013, as exportações agrícolas brasileiras totalizam 89,5 bilhões, correspondendo à cerca de 9% das exportações mundiais totais (FAO, 2015).

Para que a produção nacional continue aumentando significativamente, conforme as previsões da FAO, considerando todas as limitações naturais e artificiais da produção alimentícia, os produtores devem investir em tecnologias para a melhoria dessa produção. Os produtores de carne devem investir em rações para melhorar a carne para exportação e os agricultores devem investir na utilização de fertilizantes para aprimoramento das culturas.

Geralmente, os fertilizantes são obtidos a partir de compostos fosfáticos, provenientes do componente Fósforo (P). Esse mineral é encontrado significativamente na rocha fosfática, a apatita, e por isso, é importante um processo de otimização na produção de fertilizantes para tornar seu uso mais fácil e eficiente.

O elemento fósforo (P), que é o 15º elemento da tabela periódica e é um dos elementos mais eletronegativos. Possui número atômico igual a 15 e massa atômica igual a 30,973762(2) u. Por ter uma alta reatividade ele não é encontrado livre na natureza, estando presente em rochas fosfáticas presentes na crosta terrestre, sendo a apatita ou gipsita $[Ca_5(PO)_4]$ os principais minerais onde o P é encontrado (UNESP, 2016).

Após a produção do fertilizante, quando o mesmo é aplicado ao solo, é importante que todos os elementos possuam os mesmos aspectos físicos. Por exemplo, quando se aplica o

fertilizante SSP (Fosfato supersimples), que é produzido com diferentes componentes que possuem propriedades físicas e químicas nada semelhantes, é quase impossível aplicar todos os componentes de maneira homogênea no solo para suprir a necessidade do mesmo. Para isso, os fertilizantes, antes de serem aplicados ao local adequado, passam por um processo de granulação, que é uma maneira rápida de aplicar o produto no solo de maneira homogênea.

A granulação é:

um processo que possibilita melhorar o aspecto físico, homogeneidade de componentes, reduzir problemas de empedramento e aglomeração, facilita a dosagem e aplicação (maior fluidez) e ainda, reduz-se a quantidade de pó desprendido durante manejo do produto (RODRIGUES, 2012, p. 2).

Esse processo de transformar os componentes diferentes em componentes homogêneos através da granulação possui muitos benefícios como redução da área superficial dos fertilizantes, possibilitando liberação contínua e lenta dos nutrientes para a planta. Assim o processo de fertilização é mais eficiente, possui maior durabilidade, e efeitos residuais e os nutrientes são solúveis em diferentes proporções e tempos (RODRIGUES, 2012).

Na granulação, as partículas dos diferentes componentes são aglomeradas no granulador e se juntam através da ação de um fluido ligante, que permite controlar as características físicas e químicas das partículas.

Para essa pesquisa será trabalhado com dois resíduos da indústria de fertilizantes para a produção de um produto através do processo de granulação entre eles.

1.1 Objetivo geral

- Criar rota de granulação de dois resíduos da indústria de fertilizantes, obtendo um produto, cujas variáveis do processo de granulação como acidez, taxa de reciclo, tempo de granulação, dureza do produto final e eficiência de granulação, serão avaliadas.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os resíduos para avaliação e desenvolvimento de planejamento experimental;

- Caracterizar os mecanismos preferenciais de formação de partículas de acordo com as condições de processo de granulação;
- Analisar os dados experimentais e avaliar as condições de processo onde foram encontradas as melhores durezas de granulado e eficiência de granulação;
- Caracterizar o produto formado;
- Otimização de um granulador de bancada para realização dos experimentos.

1.3 Resultados esperados

- Aumentar a margem de venda dos resíduos;
- Criar nova aplicação industrial;
- Reduzir área estocada dos resíduos;
- Criar nova destinação aos resíduos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Anatomia E Fisiologia Vegetal

Uma planta, assim como qualquer organismo vivo, é formada por células, precisa nascer, crescer, reproduzir e morrer. Para que isso aconteça, é preciso que ocorram processos fisiológicos fundamentais no organismo vivo.

A anatomia vegetal básica de uma planta é: raiz, caule, folhas, frutos, flores e sementes. O desenvolvimento, crescimento e amadurecimento de uma planta depende diretamente de como ela absorve água e nutrientes necessários para isso do solo.

É na raiz que ocorre a fixação da planta no solo e a absorção de água e nutrientes necessários para a planta. Esse órgão apresenta crescimento primário e secundário em decorrência dos meristemas apicais e laterais. No caule existem os vasos de transporte que são o xilema e o floema, além de que dessa estrutura surgem os ramos laterais e a copa da planta. Nas folhas ocorre a fotossíntese que é a conversão de energia luminosa em energia química, fundamental para a planta. As flores são as estruturas responsáveis pela reprodução, o fruto é o órgão que protege a semente, ou seja, o embrião da planta, e a semente é a estrutura que dará origem a outra planta em condições favoráveis.

No entanto, para que todo o desenvolvimento da planta seja possível ela precisa retirar do solo água e nutrientes, e isso acontece através da pressão osmótica e da diferença iônica. Existem também alguns fungos que auxiliam na absorção desses elementos.

Dos nutrientes absorvidos, existem aqueles que são essenciais; benéficos e também tóxicos, que podem levar a planta a morte.

Os nutrientes essenciais são divididos em macronutrientes e micronutrientes (Tabela 1). Desses elementos essenciais, o Carbono, Oxigênio e Hidrogênio são obtidos a partir do ar, e os outros a partir da absorção radicular.

Para ser considerado essencial, um nutriente deve estar incluso em um dos critérios abaixo:

1. Na ausência deste elemento o vegetal não completa o seu ciclo de vida.
2. O elemento deve fazer parte de alguma molécula essencial. Como por exemplo, o magnésio presente na molécula de clorofila.

Cada elemento necessita de uma concentração mínima que geralmente é parecida para todas as espécies de vegetais. A tabela 1 mostra os elementos essenciais, o símbolo químico e a concentração de cada um para o vegetal.

Tabela 1 – Elementos Essenciais. Fonte: GUERRA (2010).

ELEMENTO	SÍMBOLO QUÍMICO	CONCENTRAÇÃO NA MATÉRIA SECA (mg/kg)
MACRONUTRIENTES		
Nitrogênio	N	15.000
Fósforo	P	2.000
Potássio	K	10.000
Cálcio	Ca	5.000
Magnésio	Mg	2.000
Enxofre	S	1000
Carbono	Ca	450.000
Oxigênio	O	450.000
Hidrogênio	H	60.000
MICRONUTRIENTES		
Boro	B	20
Cloro	Cl	100
Cobre	Cu	6
Ferro	Fe	100
Manganês	Mn	50
Molibdênio	Mo	0.1
Níquel	Ni	-o,1
Zinco	Zn	20

Os nutrientes benéficos não são essenciais, mas fazem bem para o vegetal, ou para um grupo de vegetais. São eles: sódio, silício, cobalto, alumínio. Na tabela 2, é apresentado a função de cada nutriente nos organismos vivos.

A deficiência de algum desses nutrientes essenciais no solo pode causar prejuízos ao vegetal, como redução do crescimento, problemas no metabolismo e, conseqüentemente esses prejuízos podem trazer sérios problemas aos agricultores.

Logo, eles trabalham com processos que garantam a oferta de água e nutrientes constante para as plantas. Os nutrientes são oferecidos na forma de adubação com fertilizantes.

Tabela 2 – Relação entre elemento químico e função para o organismo vivo. Fonte: Instituto Potassa e Fosfato (1998)

Elemento	Função
Nitrogênio	Absorção iônica, fotossíntese, respiração, multiplicação celular, diferenciação celular.
Fósforo	Armazenamento e transferência de energia.
Potássio	Regulação osmótica, controle de estômatos, síntese de proteínas.
Cálcio	Ativação enzimática, absorção iônica, estrutura da membrana.
Magnésio	Fotossíntese
Enxofre	Fotossíntese, respiração, biossíntese, precursor do etileno, síntese protéica, fixação não fotossintética do CO ₂ .
Boro	Controle hormonal
Cloro	Fotossíntese
Cobalto	Síntese de proteínas e controle hormonal
Cobre	Fotossíntese, metabolismo de fenóis, regulação hormonal, respiração.
Ferro	Assimilação do enxofre, síntese protéica, respiração, armazenamento.
Manganês	Fotossíntese, metabolismo de ácidos orgânicos.
Silício	Paredes celulares, fertilidade do grão de pólen

Na figura 1, é possível observar como os vegetais utilizam os nutrientes presentes no solo para seu desenvolvimento. É possível observar que o homem contribui nesse processo através do uso de fertilizantes no solo como mostrado na figura.

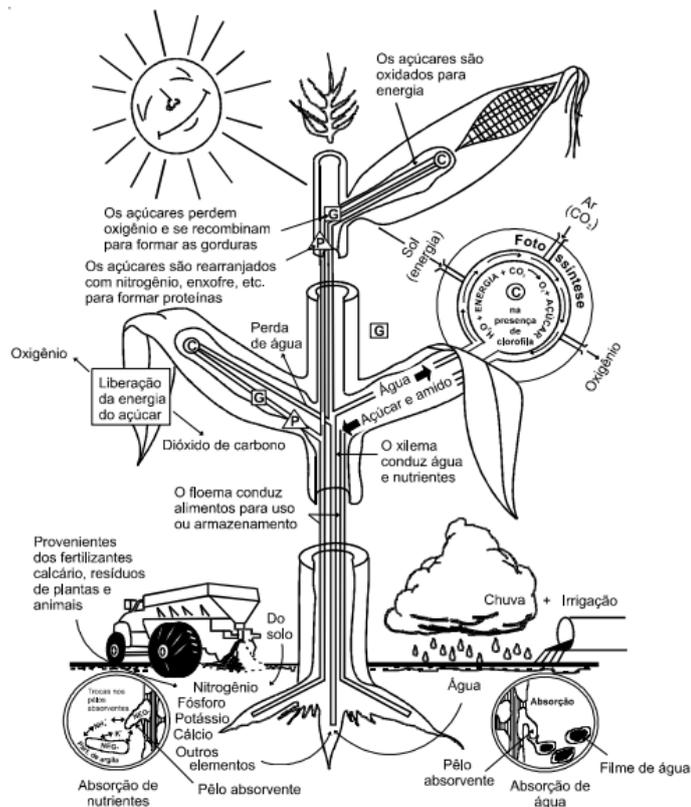


Figura 1 - O processo de desenvolvimento e fotossíntese. Fonte: Manual Internacional de Fertilidade do solo, 1998.

2.2 Um Pouco Sobre Fertilizantes

Fertilizantes são materiais que contêm qualquer um do macro e micronutrientes necessários à planta em quantidades conhecidas. Geralmente é um produto solúvel em água e aplicado na raiz do vegetal para a absorção. No entanto, existem alguns nutrientes que possuem baixa solubilidade em água e até mesmo alguns são insolúveis, o que possibilitou a especificidade do grau de solubilidade de tais nutrientes em diferentes substâncias (RODRIGUES, 2012).

Acredita-se que os primeiros a utilizar fertilizantes na agricultura foram os homens neolíticos, que utilizavam esterco e cinzas para o crescimento das plantas. (RUSSEL e WILLIAMS, 1997). Com a evolução da humanidade e das civilizações, as técnicas de agricultura também foram evoluindo, assim como a produção e uso de fertilizantes (DIAS, 2005).

No século XIX, na Europa, foram produzidos os primeiros fertilizantes fosfatados, fabricados a partir de ossos moídos de origem animal e posteriormente de origem humana. Esses ossos começaram a ser tratados com ácido sulfúrico que era utilizado diluído e formava um composto líquido e viscoso, semelhante a lama. Era formado então um fertilizante líquido (DIAS, 2005; RODRIGUES, 2012).

Em 1840, o tratamento da rocha fosfática com ácido sulfúrico deu origem ao superfosfato, desenvolvido por Lawes, inglês. Inicialmente tal produto era simples, e a partir de 1972, foi produzido de forma tripla – superfosfato triplo, que foi utilizado em grande escala na década de 60, sendo superado pelo consumo de DAP – diamônio fosfato (RODRIGUES, 2011; MOSAIC, 2017).

Ao passo que esses fertilizantes eram produzidos, sua comercialização na Inglaterra e no mundo já se espalhava. Além disso, diferentes processos para essa produção foram surgindo. Em 1922, foi produzido pela BASF na Alemanha, fertilizantes com nitrogênio e fósforo por um processo de granulação, “baseado no ataque da rocha fosfática com ácido nítrico, seguido pela neutralização com amônia. A lama formada era concentrada e posteriormente granulada” (RODRIGUES, 2012, p. 9).

No ano de 1930, surgiu o primeiro complexo de fosfatados, no Canadá. Nesse local, tinha a primeira fábrica de ácido fosfórico concentrado e três unidades de granulação. Nos primeiros fertilizantes produzidos foram utilizados como matérias primas nutrientes primários – nitrogênio, fósforo e potássio. Havia um problema de empedramento e estocagem, pois

todos eram pós. Então as pilhas eram misturadas para diminuir os efeitos de aglomeração e formação de pedras.

Na Inglaterra era utilizado um tambor reativo para processar os pós, e o operador adicionava a quantidade de água necessária visivelmente. Para isso ele avaliava a eficiência da aglomeração e o tamanho das partículas formadas. Nos EUA, a granulação surgiu devido à necessidade de estocar os produtos em big bags, produzir fertilizantes mais fáceis de aplicar ao solo, diminuir os custos e não gerar pó, além de suprir a demanda nutricional da planta de forma homogênea.

A produção de fertilizantes é uma atividade bastante importante na sociedade atual. O uso desses produtos, contribui para suprir demanda nutricional da planta, e conseqüentemente a demanda alimentícia das pessoas, e contribui com a preservação ambiental. Reetz (2017) diz que os fertilizantes aumentam o suprimento nutricional dos solos, contribuindo com o aumento da produção. Logo, devem ser aplicados em todos os sistemas de produção para aumentar a produtividade, tornando a atividade vantajosa.

Na figura 2 é apresentado um fluxograma da produção de fertilizantes, que tem origem em rochas e em produtos derivados de gás natural, petróleo e nafta.

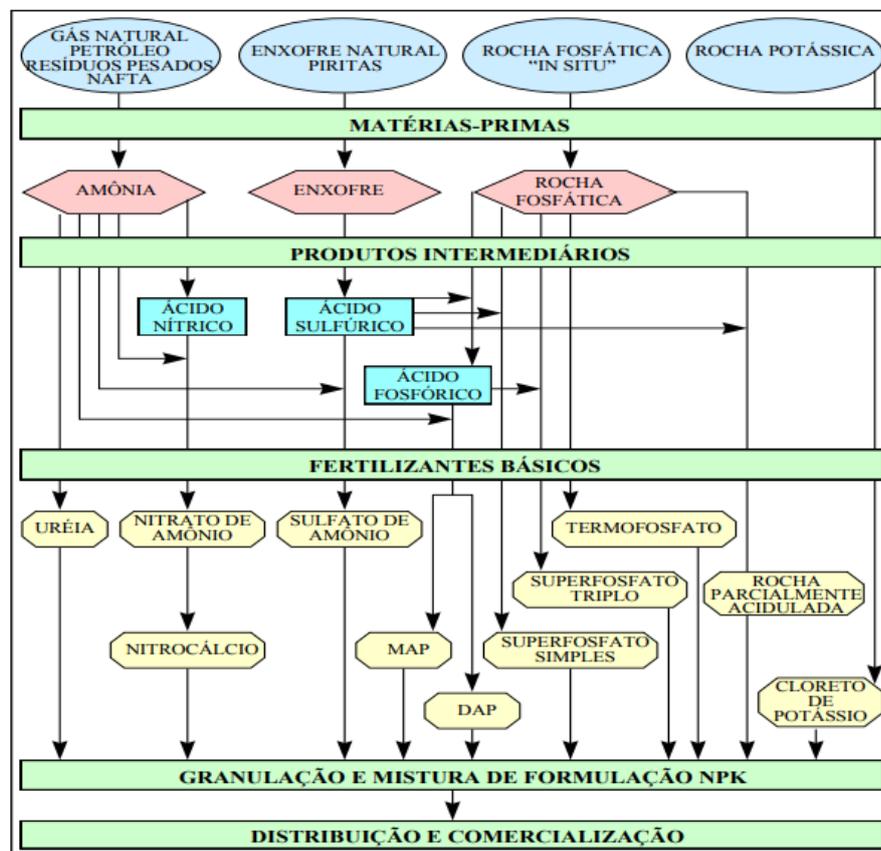


Figura 2 Fluxograma de produção de fertilizantes. Fonte: Panorama de Mercado de Fertilizantes, Ministério da Fazenda, 2011.

2.3 Granulação

A granulação é o principal método que transforma os fertilizantes em grânulos para a comercialização do produto.

Diferentes métodos foram testados na granulação de fertilizantes, sendo a aglomeração a mais vantajosa em custo de equipamento e de operação, facilidade de operação e flexibilidade. Surgiu no início dos anos 50 um equipamento padrão para granulação, o tambor granulador com duas paletas – Double Shafted Pugmill – que tem como principais características:

- Comprimento – 4500mm
- Largura – 1400mm
- Altura – 1070mm
- Velocidade de operação – 55rpm
- Capacidade – 80 – 90 t/h
- Potência instalada do motor – 104 kW

Ainda no início dos anos 50, alguns experimentos feitos pela Tennessee Valley Authority (TVA) permitiram o desenvolvimento de um novo processo para a produção de fertilizantes. O novo processo consistia na amoniação do superfostato simples com alto teor de nitrogênio. Para isso, o tambor era utilizado horizontalmente e uma leve inclinação que possibilita o transporte de nutrientes. Um lado era parcialmente fechado, o lado da alimentação de insumos, e do outro lado tem um anel que contribui para aumentar a profundidade do leito, era usado para estipular o tempo de residência do material no tambor (RODRIGUES, 2012).

Esse novo equipamento possui algumas vantagens em relação ao equipamento anterior como:

- Era possível enxergar o grau de aglomeração;
- Injetando ar no interior do tambor, era possível remover a umidade produzida pelas reações de amoniação, gerando um produto seco;
- Era relativamente simples injetar gases e produtos no leito de partículas dentro do tambor rotativo, ou pulverizar líquidos na superfície do leito de partículas (RODRIGUES, 2012, p. 10).

Existem variáveis que interferem no processo de granulação e podem modificar o produto final. Entre eles estão as características físicas e químicas das misturas que serão granuladas, as propriedades do fluido ligante, o tipo de processo utilizado.

Em relação à consolidação dos grãos, o tamanho e a distribuição das partículas influenciam diretamente o produto a ser formado. A diferente combinação das partículas através da coalescência irá formar partículas com diferentes tamanhos, isso acontece porque partículas grandes se fundem mais facilmente com partículas pequenas. Então, é necessária uma distribuição granulométrica mais ampla. Além disso, as partículas menores preenchem espaços vazios das camadas inferiores, provocando um leito mais denso. Nesse sentido, é necessário ter uma movimentação de tambor ótima, bem como uma velocidade de movimentação adequada para assegurar uma movimentação constante das partículas e assim, formação de grânulos adequados.

Quanto às características do fluido ligante, o efeito da viscosidade desse fluido e o efeito do ângulo de contato do fluido ligante com a superfície sólida são fatores que interferem no processo de granulação.

O fluido ligante é formado a partir da adição de água nos nutrientes que estão dentro do tambor, ou seja, é formado de uma solução de fertilizantes e água e a viscosidade desse fluido determina a taxa de granulação de cada produção. Walker et al. (2000) determinou a viscosidade de uma solução de NPK e conclui, com base em estudos anteriores, que os ligantes com alta viscosidade permitem maiores taxas de granulação.

Quando o fluido ligante entra em contato com as partículas sólidas é formado um ângulo de contato. Com ângulos menores o líquido se espalha e toda a amostra é molhada imediatamente e com ângulos maiores, a amostra não é molhada, e bolhas são formadas na superfície. Os estudos de Ivenson e Litster (1998) mostraram que em ângulos mínimos, havia cobertura total dos poros.

As condições em que todo o processo de granulação é produzido também influenciam na formação dos grânulos. Entre essas condições tem-se o efeito da rotação do tambor granulador; efeito da carga do granulador; efeito do tempo de granulação; efeito da fase líquida; efeito da forma de adição do ligante; efeito da distribuição dos sais e da secagem na dureza dos grânulos.

O efeito da rotação do tambor granulador refere-se a velocidade com que o tambor é movimentado, interferindo na movimentação das partículas que estão lá dentro. Velocidades baixas não são recomendadas, pois as partículas não se movimentam permanecendo no fundo do tambor e formando excessos de grossos e finos. Com o aumento da velocidade, as partículas se movimentam melhor sobre as outras, e tem início o processo de cascadeamento. Diferentes autores propõem diferentes velocidades consideradas como a melhor, sendo que atualmente os tambores de granulação funcionam com uma velocidade de 36 a 40% da

velocidade crítica. A velocidade crítica é aquela em que a força centrífuga age, e nesse momento o Número de Froude é 1.

(1)

$$Fr = N^2 D / g$$

N = Rotação (rpm)

D = Diâmetro do Tambor (m)

g = Aceleração da gravidade (m/s^2)

Para o efeito da carga do granulador considera-se que quanto maior a carga, maior é a taxa de crescimento dos grânulos, pois maior é a chance de colisões. O efeito do tempo de granulação também é importante nesse processo. Quando o tempo da granulação é maior a resistência dos grânulos é maior e a densificação permite diminuição da porosidade, aumento do empacotamento das partículas primárias e transporte do ligante para a superfície do grânulo (FU et al. 2004).

O efeito da fase líquida é indispensável para a produção de grânulos, e o sucesso desse processo depende da relação Líquido/Sólido (L/S), que quanto mais se aproxima do ideal, maior é a facilidade de granulação. Essa medida ideal só é calculada após análise de todo o processo. A fase líquida foi definida para contar as diferenças de solubilidade entre os fertilizantes e é definida como o somatório da água livre, ácido livre e sais solúveis (SHERRINGTON, 1968). Está claro que a taxa de crescimento dos grânulos depende da fase líquida, pois quanto maior essa fase, mais plásticos são os grânulos. Também fica claro, que a temperatura determina a ação da fase líquida, sendo que em altas temperaturas a solubilidade dos compostos formados são maiores e assim a fase líquida também (Nielson, 1987). Na tabela a seguir, é apresentado a solubilidade de diferentes fertilizantes em duas temperaturas (0°C e 120°C) e observa-se que nas temperaturas mais altas a solubilidade é maior.

Ainda a fase líquida ainda interfere no tamanho e na dureza das partículas formadas

A forma como o ligante é adicionado ao tambor de granulação interfere no crescimento das partículas e na distribuição granulométrica final. Estudos conduzidos por Saleh et al. (2005) mostraram que vazões altas apresentam melhores taxas de granulação, e menor fração fina. Ao adicionar o ligante mais lentamente, perceberam que o atrito e a quebra são maiores.

Tabela 3 – Solubilidade de fertilizantes em água com diferentes temperaturas. Fonte: Adaptado de Rodrigues, 2012.

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

2.3.1 Zona de Granulação

A zona de granulação pode ser observada na figura 3 abaixo, e para a formação dos grânulos é preciso ter uma fase líquida (umidade) e uma temperatura ideal.

A granulação visa formar grânulos uniformes em suas características físicas e químicas. O gráfico acima foi desenvolvido pela NorskHydro, e pode ser usado para qualquer sistema de granulação. A partir da observação da curva Kiiski (2011), nota-se que a granulação é uma função da temperatura e da umidade adicionados ao processo. Voltando no gráfico, supondo um sistema operando no ponto “o” representado na curva, com condições ideais de temperatura e umidade. Se nesse sistema for adicionado água irão formar grossos e o sentido do processo se desloca para “1”, se adicionar vapor tem aumento da temperatura e da umidade e o processo se desloca para “2” aumentando o tamanho dos grânulos. Caso haja aumento de reciclo a umidade diminui “3” e caso haja diminuição da temperatura “4” há formação de excesso de finos.

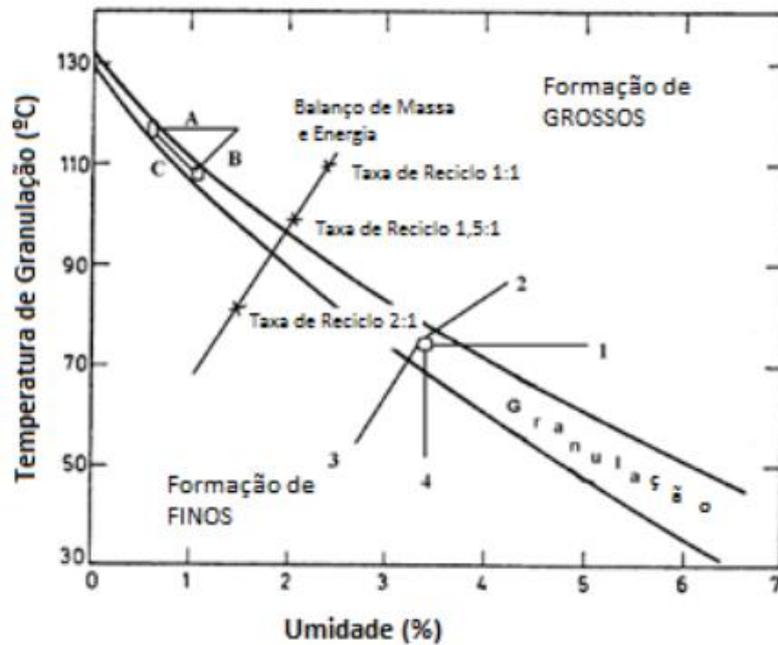


Figura 3 – Zona de Granulação. Fonte: Kiiski, 2011.

Considera-se na prática a zona de granulação um pouco abaixo do indicado no gráfico, visto que é preferível granular com excesso de finos, do que usar grossos no moinho e gerar maiores custos de operação.

2.3.2 Mecanismos formadores de partículas

A formação das partículas a partir dos pós secos, depende das forças de ligação presentes nos diferentes estágios de formação. Quando não há presença de líquido, as forças de ligação atuantes são fracas – Van der Waals e forças eletrostáticas. Com a adição de líquido as forças de ligação mudam e a resistência do grânulo aumenta. Os espaços presentes diminuem conforme mais líquido é adicionado e os espaços vão se preenchendo, criando três tipos de forças: Pendular, funicular e capilar (Figura 4).

A quantidade de ligante e o grau de saturação do grânulo é o que controla o crescimento por aglomeração. O grau de saturação se dá pelo quanto os poros do grânulo estão preenchidos pelo ligante relacionando o volume das pontes formadas pelas ligações pelo espaço total dos poros e buracos existentes entre partículas. Quanto mais ligante é adicionado, maior a taxa de saturação (Figura 4), pois as distâncias entre as partículas vão se reduzindo e os aglomerados se consolidando, reduzindo a porosidade dos grãos.

O crescimento dos grânulos depende da adesão das partículas a partir do aumento da saturação. Quando esta se aproxima de 100% e mais ligante é adicionado as partículas ficam suspensas em uma fase líquida denominada de “over” granulação, que é a formação de um aglomerado com excesso de fase líquida (RODRIGUES, 2012).

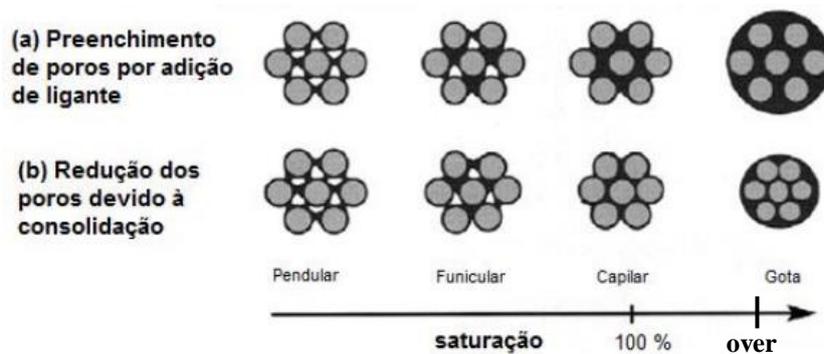


Figura 4 - Modificação das forças e estruturas no crescimento granular. Fonte: Adaptado de Hapgood et al (2006).

Estudos de Newitt e Conway-Jones (1958) notaram que a umidade máxima necessária para a granulação é em torno de 90% da umidade necessária para saturar os grânulos. Quando os espaços são preenchidos e o grânulo entra no estado capilar, as forças de interface (líquido-ar) se transformam em forças hidrostáticas de sucção e então o grânulo é mantido. No entanto, Ennis et al (1991), apontaram que o estado capilar tem efeito principal apenas em sistemas com pouca viscosidade. Em sistemas que utilizam ligantes com alta viscosidade, esta é o parâmetro mais importante para a formação dos grânulos.

Esses autores, para compreenderem o mecanismo de formação de grânulos, fizeram um estudo das forças de colisão entre duas partículas esféricas e perceberam que existe um trabalho entre as forças capilares e viscosas que afetam a aglomeração das partículas no processo de colisão.

Para compreender a relação entre a energia de colisão e a energia da viscosidade, é preciso entender o número de Stokes, St_v , (equação 2) que define a relação entre essas duas energias.

(2)

$$St_v = \frac{8\rho_g r V}{9\mu}$$

Sendo:

- V a velocidade do grânulo na colisão;

- ρg a densidade do grânulo;
- r o tamanho do grânulo efetivo e
- μ a viscosidade do fluido ligante.

É importante entender que o St_v cresce com o crescimento do grânulo ou quando a viscosidade do ligante diminui. Para que haja formação de grânulos, o número de Stokes crítico, St_v^* , deve ser maior que o número de colisões efetivas.

(3)

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

Sendo que,

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

A granulação pode ser definida de acordo com o número de Stokes quando comparado o St_v e St_v^* , como mostra a figura 5.

O regime não inercial acontece quando $St_v \ll St_v^*$. Nessa situação, a probabilidade de colisão bem-sucedida entre as partículas é alta, levando a formação e crescimento de grânulos. O processo de coalescência aleatória contribui para a granulação. Existe nessa etapa uma baixa umidade e os grânulos alcançam rápido equilíbrio de crescimento e uniformidade dos grânulos.

No regime inercial, $St_v \sim St_v^*$. A colisão bem-sucedida das partículas depende da velocidade do grânulo e há um crescimento relativamente significativo em relação ao tamanho inicial. Não há sucesso entre todas as colisões e o crescimento ocorre por coalescência com partículas maiores, o que gera partículas finas e grossas. O regime em camadas ocorre quando $St_v \gg St_v^*$ e não existem colisões entre as partículas que gerem grânulos. Quando ocorre esse tipo de regime, as partículas ricocheteiam, pois, a energia de dissipação viscosa não é suficiente para absorver a energia elástica, o que separa as partículas. O que ocasiona a formação de camadas, de acordo com Ennis et al (1991) é a baixa viscosidade do ligante ou a alta velocidade de colisão.

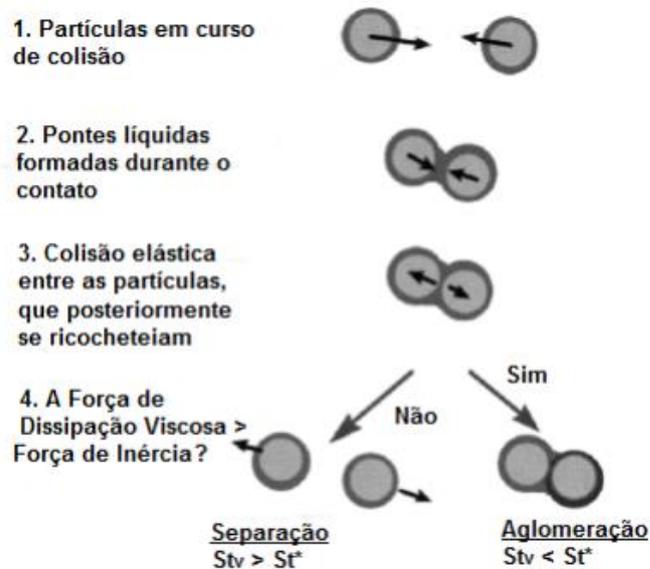


Figura 5 - Aglomeração de partículas explicada pelo número de Stokes. Fonte: Adaptado de Hapgood et al (2006).

A utilização de um ligante de alta viscosidade e baixa velocidade de colisão das partículas limita o crescimento dos grânulos e o uso de um ligante de baixa tensão viscosa e alta velocidade de colisão irá resultar em alto crescimento, pois não há desagregação das partículas.

O processo de produção de granulação pode iniciar sem passar pelo regime não inercial quando são utilizados pós muito finos, ou então, o processo de granulação pode iniciar em um regime e finalizar em outro, dependendo da velocidade de colisão, do tamanho das partículas que estão colidindo, e do fluido ligante. Em granulações em tambores, utiliza-se a Equação 4 para estimar a velocidade dos grânulos dentro do processo

(4)

$$\omega \alpha = V R$$

Sendo:

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

O processo de granulação passa por um limite de crescimento dos grânulos quando deformações e quebras tornam-se constantes. É possível quantificar esses acontecimentos

através do número de Stokes de deformação e quebra, St_{def} (equação 4) que é caracterizado pela energia cinética de colisão e pela energia plástica absorvida.

(5)

$$St_{def} = \frac{\rho_p U^2}{2\tau_b}$$

Sendo:

- τ_b a tensão de corte (dynamic yield stress) requerida para deformação e quebra do grânulo.

Outras fontes que limitam o crescimento são a variação da viscosidade e a velocidade de colisão entre as partículas. Os tamanhos das partículas, na prática, também são considerados como fatores limitantes de crescimento, tendo em vista que as partículas maiores tendem a quebrar com mais facilidade se comparadas aos grânulos menores.

Isto ocorre porque, para uma dada força de impacto, quanto maior for o tamanho do grânulo, maior será o momento de força, e, portanto, maior será a tensão exercida num ponto de falha da microestrutura. Além disto, quanto maior o aglomerado, maior a possibilidade de falhas e imperfeições na estrutura nas quais o impacto pode se propagar, atingido toda a estrutura, causando o rompimento das pontes do grânulo (RODRIGUES, 2012, p. 17).

A limitação de crescimento por quebra dos aglomerados, segundo Van Den Dries et al (2003), influencia na homogeneização da amostra, pois ao mesmo tempo que ocorre crescimento, ocorre a quebra das partículas, gerando um produto com faixa de distribuição granulométrica uniforme. A falta do processo de limitação deixará o produto final heterogêneo, o que ocasionará um produto diferente.

2.3.3 *Coalescência e Nucleação*

O processo de coalescência é a fusão de duas partículas resulta em uma única partícula de tamanho maior. O núcleo de coalescência é o grau de granulação do sistema. Quando o valor desse núcleo tende a zero não existe granulação e quando o valor tende ao infinito ocorre granulação em forma de aglomerados.

Os estudos de Ouchiya e Tanaka (1975) mostraram que não é possível descrever todo o núcleo de coalescência, pois há uma carência de dados sobre as forças envolvidas no processo. Sabe-se que, quanto mais rápida a rotação do tambor, mais rápida será a adesão entre as partículas, e a quantidade de fluido ligante e viscosidade interferem na taxa de

granulação, sendo maior quantidade de fluido e maior viscosidade, maior taxa. (Adetayo et al., 1993).

A coalescência entre as partículas tem maior probabilidade de acontecer quando as partículas entram com mais facilidade em contato com o ligante. Dessa forma, a distribuição do ligante dentro do tambor é fundamental para efetivar a coalescência. Sabe-se que o primeiro estágio do processo de granulação inicia-se aleatoriamente e pode ser definido como uma constante.

$$\beta_{i,j}^{(1)} = k_1 \quad (6)$$

O crescimento das partículas durante a granulação pode ser calculado como:
Equação 7 e 8

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-k_1 \frac{t}{2}\right) \quad (7)$$

$$\frac{r}{r_0} = \exp\left(k_1 \frac{t}{6}\right) \quad (8)$$

Sendo:

- N_0 – Número de partículas no início da granulação;
- r_0 – Tamanho médio das partículas no início da granulação, em μm ;
- r – Tamanho médio das partículas no tempo de granulação t , em μm ;
- t – Tempo de granulação (min).

Através da equação proposta por Adetayo et al. (1993), é possível prever o tempo para que cada estágio ocorra.

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

Sendo:

- $\beta_{i,j}^{(1)}$ a equação 6;

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

- t – Tempo de granulação;

(9)

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

A partir da coalescência há crescimento dos grânulos, sendo a nucleação, o primeiro estágio de crescimento, quando são formados pequenos núcleos. As partículas nessa etapa são mantidas pela tensão superficial com a fase líquida e podem ser formadas por imersão ou distribuição, conforme figura 6. Na distribuição o ligante espalha-se no meio e cobre as partículas. Na imersão, o ligante é o centro do aglomerado e as partículas se juntam ao seu redor. A vantagem da imersão é que o tamanho dos núcleos pode ser controlado a partir do tamanho das gotas do ligante. Outra informação conveniente é que o tamanho das gotas de ligantes inseridas no tambor de granulação determinarão qual o tipo de nucleação será realizado. Se:

Gota de ligante > que partículas sólidas = Imersão.

Gota de ligante < que partículas sólidas = Distribuição.

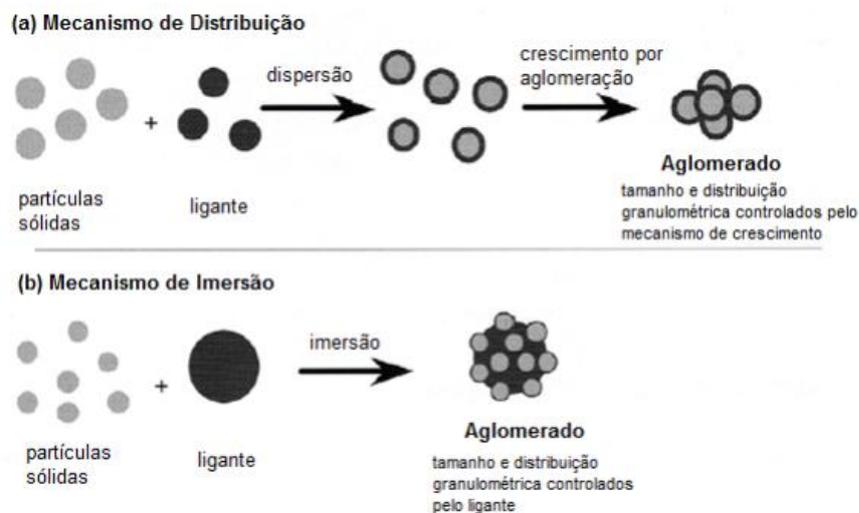


Figura 6 – Mecanismos de formação de partículas. Fonte: Rodrigues, 2012.

Após a nucleação, ocorre a coalescência, quando as partículas se fundem e as forças de colisão deformam os grânulos plasticamente para aumentar superfície de contato e assim garantindo a formação dos grânulos.

2.3.4 Atrito e Quebra

Como já visto existem fatores que influenciam e limitam o crescimento dos grânulos, sendo o atrito e a quebra um deles. Além disso, esses dois processos permitem a consolidação

das partículas e melhora a homogeneidade dos grânulos, bem como sua dureza. Antes de ser conhecido como atrito e quebra, a moagem e as camadas eram os processos envolvidos no crescimento das partículas nos tambores de granulações (CAPES e DANCKWERTS, 1965 e SASTRY et al., 1977).

Um grânulo pode ter sua superfície rompida de diferentes formas, erosão, abrasão, fraturas, destruição, e tudo depende do material que está sendo utilizado (elasticidade, dureza e resistência). Uma partícula compacta e resistente aguenta um forte impacto antes de se despedaçar, diferente de uma partícula menos resistente e irregular.

2.4 – Crescimento em camadas e consolidação de grãos

Os grânulos podem ser formados a partir de aglomerações ou em camadas. Na tabela 4 é possível ver os principais mecanismos de formação e formulações comerciais.

Tabela 4 – Mecanismos de formação de formulações comerciais e durezas (IFDC). Fonte: Manual de Fertilizante (1998)

Fertilizante Granulado	Principal Método de Formação de Grânulos¹	Dureza Típica² (força/kg)
Fosfato Diamônio (DAP)	Camada	3,4 – 4,9
Superfosfato Triplo (TSP)	Camada	4,6 – 8,1
10-30-10	Camada	5,0 – 5,5
10-20-20	Camada	4,8 – 5,2
Superfosfato Triplo (TSP)	Agglomeration of run-of-pile	2,4 – 2,9
Superfosfato Simples (SSP)	Agglomeration of run-of-pile	2,0 – 3,2
15-15-15	Aglomeração	1,5 – 2,9
17-17-17	Aglomeração	2,0 – 3,0
14-6-21-4 MgO	Aglomeração	2,0 – 4,0
12-19-9	Aglomeração	2,5 – 3,0

A formação em camadas tem as partículas menores e a fase líquida depositadas em camadas, em volta dos grãos de reciclo. É necessário a presença de núcleos de tamanhos próprios, entre 1,5 a 3,5mm ou abaixo de 0,25mm. Os grânulos de 1,5 a 3,5mm irão formar um novo núcleo, e as partículas de 0,25mm serão utilizadas para uma nova camada (SINDEN, 2010). Em relação ao reciclo, para que ocorra crescimento em camadas, é preciso altas taxas, e a aglomeração irá ocorrer quando essa taxa de reciclo for 2 vezes maior.

O crescimento em camadas apresenta outra vantagem em relação a aglomeração, que é a menor tendência para empedramento e a dureza dos produtos é maior como pode ser observado na tabela 4.

A consolidação de grãos é a formação de uma partícula densa e compacta a partir da redução dos espaços vazios.

2.5 – Águas Industriais da produção de fertilizantes

Águas industriais ou águas de processo são águas ácidas de $\text{pH} = 1,6$ e elevado teor de fósforo e flúor, contaminadas durante as atividades em que participam nos vários processos de produção de ácido fosfórico e de fertilizantes como na lavagem dos gases, selagem ou resfriamento de equipamentos, lavagem dos equipamentos do sistema, das telas dos filtros, produção de vácuo na concentração de ácido fosfórico e transporte do gesso para os compartimentos de estocagem.

O excesso de água do sistema é tratado em dois estágios, sendo no primeiro estágio usado pó calcário para o tratamento e no segundo estágio cal hidratada. Finalizado o tratamento, o efluente é lançado no rio (corpo receptor), próximo ao local de captação de água para o complexo industrial. É necessário que todo o processo obedeça aos padrões legais de lançamento.

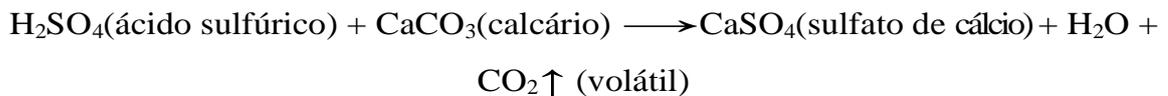
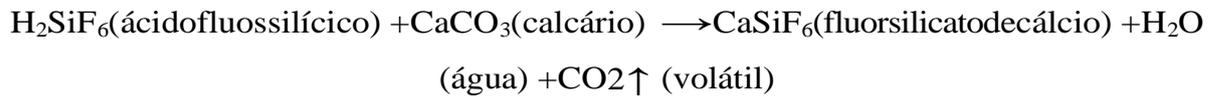
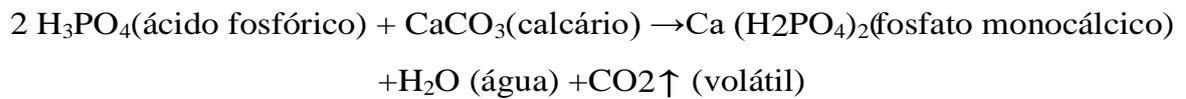
Esse excesso de água é denominado de efluente do processo de produção de ácido fosfórico, e o tratamento realizado objetiva corrigir o pH do efluente para neutralizar e reduzir os contaminantes.

2.5.1 Primeiro estágio de tratamento

Junto ao efluente que será tratado é adicionada uma solução de calcário (pó calcário + água). Após um período de residência no tanque de reação, com agitação contínua, o efluente, então parcialmente neutralizado, é enviado à lagoa de sedimentação primária para decantação dos sais insolúveis, compostos pelos elementos químicos contaminantes do efluente. Nesta fase o efluente é neutralizado parcialmente, saindo do pH de 1,6 para 3,3.

Sabe-se que o produto da reação entre ácido e base é sempre sal e água. No caso da reação dos ácidos contidos no efluente industrial com a solução de calcário é formado um sal insolúvel. O sal formado é parte dos contaminantes e é retirado do efluente pelo processo de decantação. O efluente que sobra possui menor quantidade de produtos químicos.

Principais reações que ocorrem no primeiro estágio do tratamento:



Observa-se que em todas as reações entre calcário e ácido há liberação de CO_2 . Essa liberação provoca efervescência e grande formação de espuma. Logo, quanto maior acidez do meio e mais calcário utilizado na reação, maior é a formação de CO_2 .

O CO_2 não é um gás especificamente tóxico. A sensação de mal-estar em um ambiente com excesso de CO_2 deve-se à falta de oxigênio ao qual estamos acostumados.

2.5.2 Segundo estágio

O líquido sobrenadante do primeiro estágio é retomado e misturado com a suspensão aquosa de cal (cal hidratada + água) no tanque de reação do segundo estágio de tratamento, com agitação contínua, elevando o pH de 3,3 para faixa de 7,0 a 8,0. Nesta faixa, ocorrem as reações do fósforo e do flúor com o cálcio que dão origem aos sais insolúveis, reduzindo os contaminantes a níveis permissíveis para o descarte final do efluente límpido, após nova decantação dos sais.

Principais reações que ocorrem no segundo estágio do tratamento:

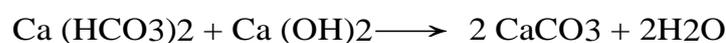
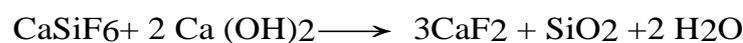


Tabela 5 - Características do efluente da lagoa de recirculação

CONTAMINANTE	ANTES DO TRATAMENTO	APÓS O TRATAMENTO	LIMITE
Flúor (F)	2.000 ppm	0 ~ 8 ppm	10 ppm
Fósforo (P ₂ O ₅)	4.000 ppm	20 ~50 ppm	--
pH	1,6	7,0 ~ 8,5	6 ~ 9

2.5.3 Resíduos do tratamento

Percebe-se que nas lagoas de sedimentação do primeiro e do segundo estágio, ocorre decantação dos sais insolúveis oriundos das reações. Estes sais são denominados de RLT I (Resíduo da Lagoa de Tratamento Primário) e RLT II (Resíduo da Lagoa de Tratamento Secundário). São sais insolúveis gerados no Primeiro e Segundo Estágio de Tratamento do Efluente Industrial (água de processo), e são estocados como resíduos.

Periodicamente estes resíduos são dragados para prolongar a vida útil das lagoas, secados naturalmente e armazenados.

O resíduo1 é rico em fósforo.O resíduo 2 é chamado de Fosfato Decantado, é um produto rico em fósforo, licenciado no Ministério da Agricultura para aplicação direta no solo como corretivo agrícola.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Descrição dos Experimentos

Para iniciar cada dia de experimento, era necessário pesar o resíduo 1 e resíduo 2 assim como o reciclo em quantidades suficientes para todas as granulações desejadas. Da mesma forma, a solução de água ácida era feita, em uma quantidade suficiente para todas as granulações programadas.

Os experimentos foram realizados em bateladas, com simulação das zonas de mistura e reação no granulador através da previsão do tempo de escoamento do produto em cada zona. Quando todas as matérias primas foram inseridas no tambor, o inversor foi ligado e iniciou a contagem do tempo, sendo 10% do tempo total para a mistura de materiais e o restante utilizado para a segunda etapa do processo. Nessa segunda etapa foram adicionados líquidos no sistema. Depois da adição de líquido o tempo de granulação era marcado, permitindo simular as zonas já mencionadas de um granulador real.

Depois o inversor era desligado e o experimento estava pronto. Em seguida descarregava-se totalmente o tambor e o material era levado para uma bancada para secagem superficial, e após era secado em estufa. Já seco, o material era quarteado. Em cada parte, foi realizado um procedimento.

Na figura 7 é possível ver em um desenho esquemático as principais etapas do experimento.

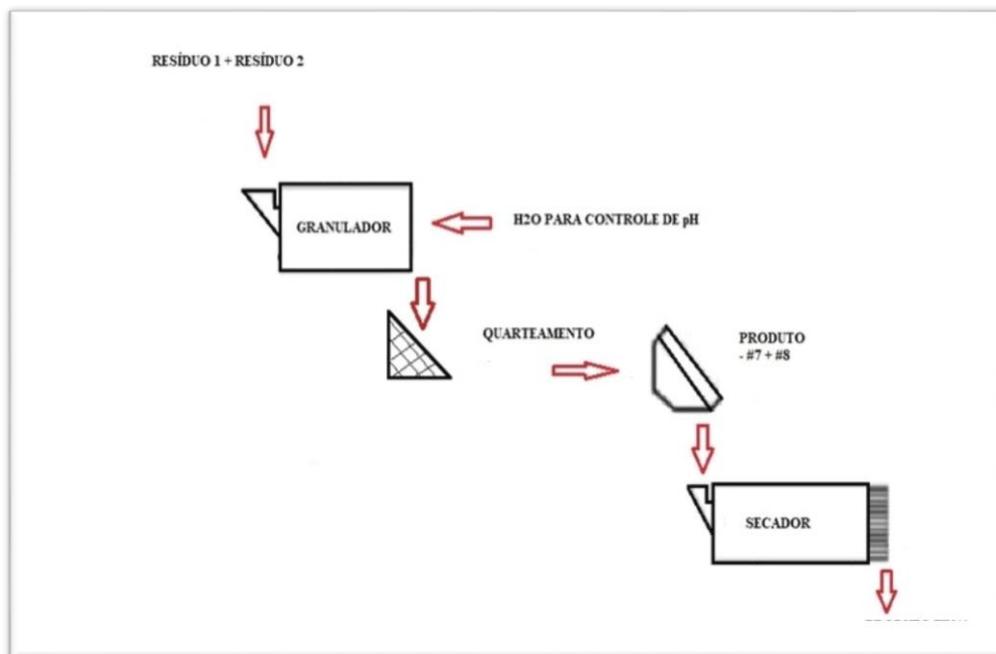


Figura 7 – Esquema geral mostrando as etapas principais dos experimentos

A primeira parte foi separada e realizada análise granulométrica. A segunda parte foi armazenada para contra amostra. Uma terceira era separada uma quantidade de material nas malhas #7 e #8 e 50g eram pesadas e depois separadas para análise de dureza no outro dia. A quarta parte era armazenada para análise de teores.

3.1.1 Planejamento dos experimentos

Para realizar o experimento, foi escolhido o Planejamento Composto Central Ortogonal devido ao número de níveis em que se deseja avaliar, com alfa (α) igual a 1,28719, este fornecido pelo software. Além disso, foi adicionado uma réplica no ponto central, em um total de 16 experimentos.

No planejamento experimental foram estudadas a influência de 03 variáveis ($k=3$), com 3 fatores (A=pH de granulação; B=tempo de granulação; C=umidade de granulação), e 5 níveis, por meio de um planejamento de composto central com uma réplica no ponto central e o valor de α definido pela ortogonalidade da matriz de variância de 1,28719.

A matriz adimensional dos experimentos do planejamento é mostrada na Figura 8 e as respectivas conversões de variáveis adimensionais para dimensionais são mostradas na Tabela 6.

Standard Run	2**(3) central composite, nc=8 ns=6 n0=2 Runs=16 (Spreadsheet1)		
	A	B	C
1	-1,00000	-1,00000	-1,00000
2	-1,00000	-1,00000	1,00000
3	-1,00000	1,00000	-1,00000
4	-1,00000	1,00000	1,00000
5	1,00000	-1,00000	-1,00000
6	1,00000	-1,00000	1,00000
7	1,00000	1,00000	-1,00000
8	1,00000	1,00000	1,00000
9	-1,28719	0,00000	0,00000
10	1,28719	0,00000	0,00000
11	0,00000	-1,28719	0,00000
12	0,00000	1,28719	0,00000
13	0,00000	0,00000	-1,28719
14	0,00000	0,00000	1,28719
15 (C)	0,00000	0,00000	0,00000
16 (C)	0,00000	0,00000	0,00000

Figura 8 – Matriz de Experimentos do Planejamento 01 adimensional codificada construída através da técnica do Planejamento Composto Central, com 03 variáveis independentes e 01 réplica no centro.

A tabela de experimento exhibe as definições de fatores para cada ensaio experimental utilizando nomes de fatores e níveis codificados. Por exemplo, no primeiro ensaio, o A o B e o C estão no nível -1. Com 3 fatores, o experimento tem 16 ensaios. O worksheet exhibe os nomes dos fatores e os níveis não codificados.

Tabela 6 – Variáveis a serem analisadas no teste de granulação

Variáveis	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
pH	4,425623	5	7	9	9,574377
TEMPO (min.)	3	4	6	8	9
UMIDADE (%)	4,425623	5	7	9	9,574377

Tabela 7 - Matriz de planejamento Statistica.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo (min.)</i>	<i>Umidade (%)</i>
1	5,000000	4	5,000000
2	5,000000	4	9,000000
3	5,000000	8	5,000000
4	5,000000	8	9,000000
5	9,000000	4	5,000000
6	9,000000	4	9,000000
7	9,000000	8	5,000000
8	9,000000	8	9,000000
9	4,425623	6	7,000000
10	9,574377	6	7,000000
11	7,000000	3	7,000000
12	7,000000	9	7,000000
13	7,000000	6	4,425623
14	7,000000	6	9,574377
15	7,000000	6	7,000000
16	7,000000	6	7,000000

3.1.2 – Tambor Granulador

O tambor utilizado para as granulações foi um tipo tambor rotativo de propileno (PP), com revestimento interno de borracha natural – diâmetro de 350mm e 250mm de comprimento. O anel de retenção do tambor tem 120mm de altura, construído para possibilitar a colocação de matéria prima e retirada do produto final, avaliação visual do produto, instalação e retirada para limpeza e manutenção do bico spray de água.

3.1.3 – Resíduo 1 e Resíduo 2

Os dois resíduos utilizados no experimento foram cedidos da pilha de estocagem da Mosaic Fertilizantes da unidade de Uberaba-MG. Os resíduos foram caracterizados quanto à contaminantes e teores.

3.1.4 – Reciclo

O reciclo utilizado na granulação foi preparado antes de todos os experimentos. O reciclo foi caracterizado e utilizada a mesma distribuição granulométrica em cada um dos planejamentos, de forma a manter esta característica constante em todos os experimentos.

3.1.5 Análises Físicas e Químicas

As análises dos contaminantes e teores foi realizada utilizando espectrômetro de fluorescência de Raio X, turbidimetria, método gravimétrico para análises químicas e absorção atômica.

Para as análises de durezas eram utilizados 30 grânulos e realizada análise estatística dos resultados, para obtenção da média, aonde os “out lyers” eram descartados. As análises granulométricas foram realizadas utilizando-se peneiras da marca GranUtest, calibradas a cada 6 meses.

3.1.6 – Técnicas de Otimização

Os resultados do Planejamento foram otimizados utilizando-se o Método da Programação Quadrática Sequencial (SQR). Foram realizados estudos de caso com diferentes

restrições nas respostas de dureza e eficiência de granulação, com a finalidade de encontrar as melhores condições de processo que maximizassem estas respostas (dentro dos valores desejados) com as condições de processo mais viáveis para isto.

Otimizar um produto é garantir soluções ótimas para o sistema em geral através algoritmos numéricos. A partir desse processo é possível:

- Reduzir custos de operação
- Melhorar técnicas
- Minimizar ou maximizar determinadas características
- Gerar condições para atender diferentes necessidades.

Um técnica muito eficiente de otimização é a programação quadrática sequencial, que é bastante utilizada na resolução de problemas não lineares, baseado em gradientes. Essa técnica SQR aproxima um problema não linear em um problema de programação quadrática. Na busca pela solução ótima do processo, são calculadas as derivadas da Função Objetiva (FO) e dos vínculos e restrições.

A equação que representa o problema no método SQR é dada por:

(10)

$$\min f(x)$$

Que está sujeita às seguintes condições:

(11)

$$h(x) = 0$$

(12)

$$g(x) \leq 0$$

A resolução pelo Método SQR é dada em cada passo através de uma aproximação. O problema não linear ($f(x)$) é substituído por uma aproximação quadrática e as restrições não lineares $h(x)$ e $g(x)$ substituídas por aproximações lineares. Dessa forma, gera-se um problema de interação quadrática (QP) representado por:

(13)

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

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

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

3.2 Dados do granulador de bancada

Tabela 8 - Dados do granulador:

D - Diâmetro, m	0,35
L - Comprimento, m	0,25
Relação L/D	2,7
S - Inclinação, °	1,72
N - Rotação, rpm	7,6
Q - Vazão de gases, m ³ /h	21000
M _S - Vazão de sólidos, kg/h	110000
Densidade, kg/m ³	1000
Motor, HP	200

Crítérios usados em granuladores:

- **Rotação**

Recomendação TVA: 30% da rotação crítica

Recomendações Fisions: 40% da rotação crítica

Cálculo da rotação crítica N_c :

$$N_c = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad (14)$$

N_c – Rotação crítica = 24,4 rpm

N – Rotação atual = 7,6 rpm

% rotação crítica = 31% > MUITO BAIXA

- **Tempo de Residência**

$$t = \frac{0,2127 \times L}{S \times N \times D}$$

Recomendação TVA: 2 - 4 min

Cálculo do tempo de residência:

t_r calculado = 2,5min > MÉDIO

- **Superfície de granulação**

Recomendação TVA: 1 – 2 ft²/t/h de throughput ou 0,10 – 0,20 m²/t/h

Sup. Gran. Calc. = 0,69 m²/t/h > MUITO ALTA

Fluxo de massa

Recomendação TVA: 3 – 5 t/h/ft² área seccional

Fluxo massa calc. = 1,45 t/h/ft² > BAIXO

- **Throughput**

1 Base Superfície Específica

Para Sup. gran. De 0,41 m²/t/h (máximo recomendado) > **throughput = 377 t/h**

2 Base Percentual de Enchimento

Recomendação TVA: 30%

% de enchimento calc.: 8,0% > MUITO BAIXA

Para % de enchimento de 25% (recomendado) > **throughput = 411 t/h**

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 9 - Caracterização do Resíduo 1

PARÂMETROS	RESÍDUO 1
P ₂ O ₅ TOTAL	10,40%
P ₂ O ₅ CNA + H ₂ O	5,00%
UMIDADE	8%
DENSIDADE TAL	
E QUAL	1,010g/ml
CaO	31,40%
SO ₄	1,50%
SiO ₂	2,00%
FLÚOR	5,00%

Tabela 10 - Caracterização do Resíduo 2

PARÂMETROS	RESÍDUO 2
P ₂ O ₅ TOTAL	21,76%
P ₂ O ₅ CNA + H ₂ O	19,40%
UMIDADE	22,4%
DENSIDADE TALE	
QUAL	1,050g/ml
CaO	24,57%
SO ₄	5,16%
SiO ₂	19,36%
FLÚOR	1,12%

Tabela 11 -Respostas de dureza e eficiência de granulação dos 16 experimentos

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo (min.)</i>	<i>Umidade (%)</i>	<i>Dureza (kgf)</i>	<i>Eficiência de Granulação (%)</i>
1	5	4	5	0,95	8
2	5	4	9	0,45	9
3	5	8	5	1,45	20
4	5	8	9	0,50	14
5	9	4	5	0,85	7
6	9	4	9	0,70	9
7	9	8	5	0,90	15
8	9	8	9	0,30	14
9	4,42562	6	7	1,80	30
10	9,57438	6	7	1,10	18
11	7	3	7	0,90	12
12	7	9	7	0,80	10
13	7	6	4,425623	0,70	28
14	7	6	9,574377	0,95	13
15	7	6	7	0,85	32
16	7	6	7	0,80	34

Tabela 12 -Resultado da análise química do produto final

PARÂMETROS	PRODUTO FINAL
P ₂ O ₅ TOTAL	12,00%
P ₂ O ₅ CNA + H ₂ O	5,40%
UMIDADE	2,25%
CaO	51,10%
Ca total	36,50%
SO ₄	4,64%
SiO ₂	5,93%



Figura 9 – (1) Resíduo 1 a esquerda e resíduo 2 a direita. (2) Da esquerda para direita, o último é o material adequado onde foi encontrado o ponto para iniciar os testes de granulação, após ajustar todo o conjunto do granulador, rotação, ângulo de granulador e bico spray de adição de líquidos



Figura 10– Peneiras #7 , #8 , #9 , #40 e fundo



Figura 11– Produto nas peneiras #8 e #9

4.1 Eficiência de Granulação

A eficiência em uma granulação é considerada uma das características mais importantes, se não for a mais importante. Em uma planta industrial ela definirá a carga circulante, a dimensão dos equipamentos rotativos, transportadores de correias, peneiras e o gasto energético dos equipamentos e das operações de secagem.

O ideal seria utilizar menos reciclo possível, contudo a relação da carga circulante pela produção da planta não pode ser muito baixa, visto que o reciclo é o responsável pelo fornecimento das “sementes”, ou seja, pequenos grânulos com núcleo formado, que ajuda na granulação e também na variabilidade da distribuição granulométrica inicial, que aumenta a possibilidade de “encaixamento” das partículas, gerando grãos mais incorporados.

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

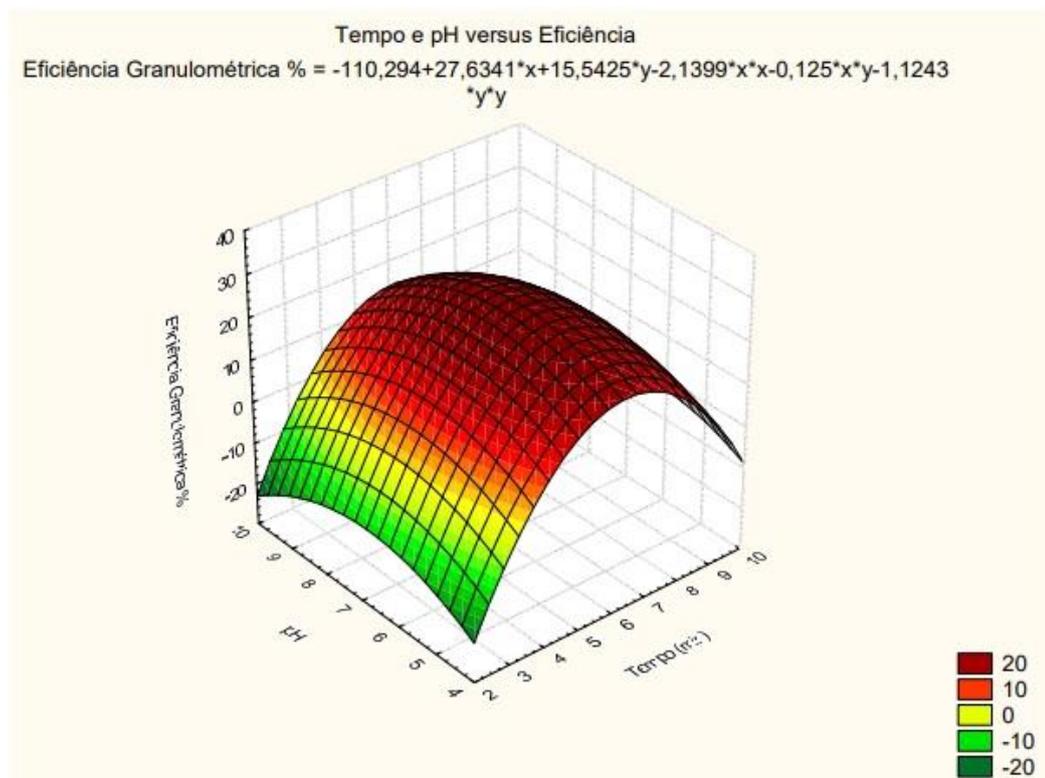


Figura 12– Gráfico tempo de granulação e ph na eficiência

Avaliando a Figura 13, onde é ilustrada a superfície de resposta da influência do Tempo de Granulação e do pH na eficiência de granulação, verifica-se que, o tempo de granulação apresentou comportamento não linear, onde, em tempos baixos, houve tendência de formação de finos, enquanto que, em tempos altos, a tendência foi de formação de grossos, em ambos os casos, reduzindo a eficiência de granulação.

Em tempos intermediários houve às melhores condições de eficiência. Isto ocorre porque, maiores tempos de granulação propiciam não só o crescimento demasiado dos grânulos de reciclo, como também, o crescimento de novos grânulos. O tempo de granulação, reduz a quantidade de poros dos grãos, devido à compactação, com isto, a umidade interna,

migra para a superfície, gerando fase líquida suficiente para dar continuidade a crescimento dos grânulos, e conseqüentemente, aumentando a quantidade de grossos formados, reduzindo a eficiência de granulação.

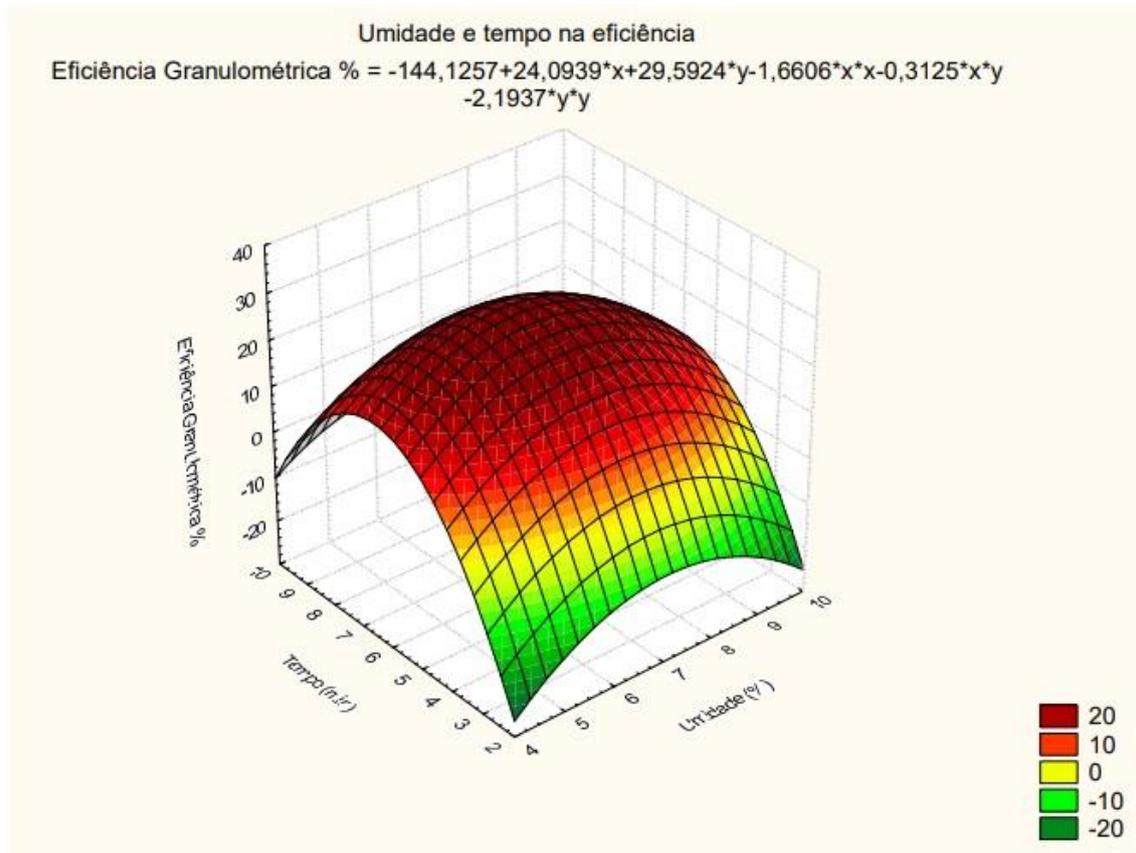


Figura 13 - Gráfico umidade e tempo de granulação na eficiência

Na observação da granulação é possível verificar que a Fase Líquida tem bastante influência na tendência de formação de grossos (over granulação). Observa-se que quanto maior a Fase Líquida utilizada na granulação, maior a facilidade de granular, e menor a eficiência de granulação encontrada, devido à tendência de formação de grossos, ou seja, “over granulação”.

4.2 Dureza

As medidas de dureza entre os grânulos de uma mesma granulação resultaram em valores de dureza bastante diferentes, levando a desvios padrões grandes quando se analisa os 30 grânulos, e estes desvios tendem a ser maiores quanto maior for a média simples da dureza das amostras.

Observa-se que as maiores durezas foram encontradas com as menores Fases Líquidas de granulação. Esta observação é válida, visto que a % de enchimento do granulador é constante, as menores durezas ocorrem com as maiores fases líquida de granulação. Este resultado é coerente e esperado, pois, quanto mais cheio estiver o granulador dentro das limitações de projeto, maiores são as chances de ocorrências de colisões efetivas, maior o contato, rolamento, atrito e quebra entre partículas, propiciando que haja quebra e formações consecutivas, com atrito entre as superfícies dos grânulos, que promovem uma espécie de “lixamento” do anel externo, polindo-o e reduzindo as tortuosidades de superfície.

Um granulador cheio, dentro da limitação de projeto, com alta fase líquida, ocorre a granulação com maior facilidade porem aumenta à tendência de formação de grossos “over granulação”, com menor dureza no granulo.

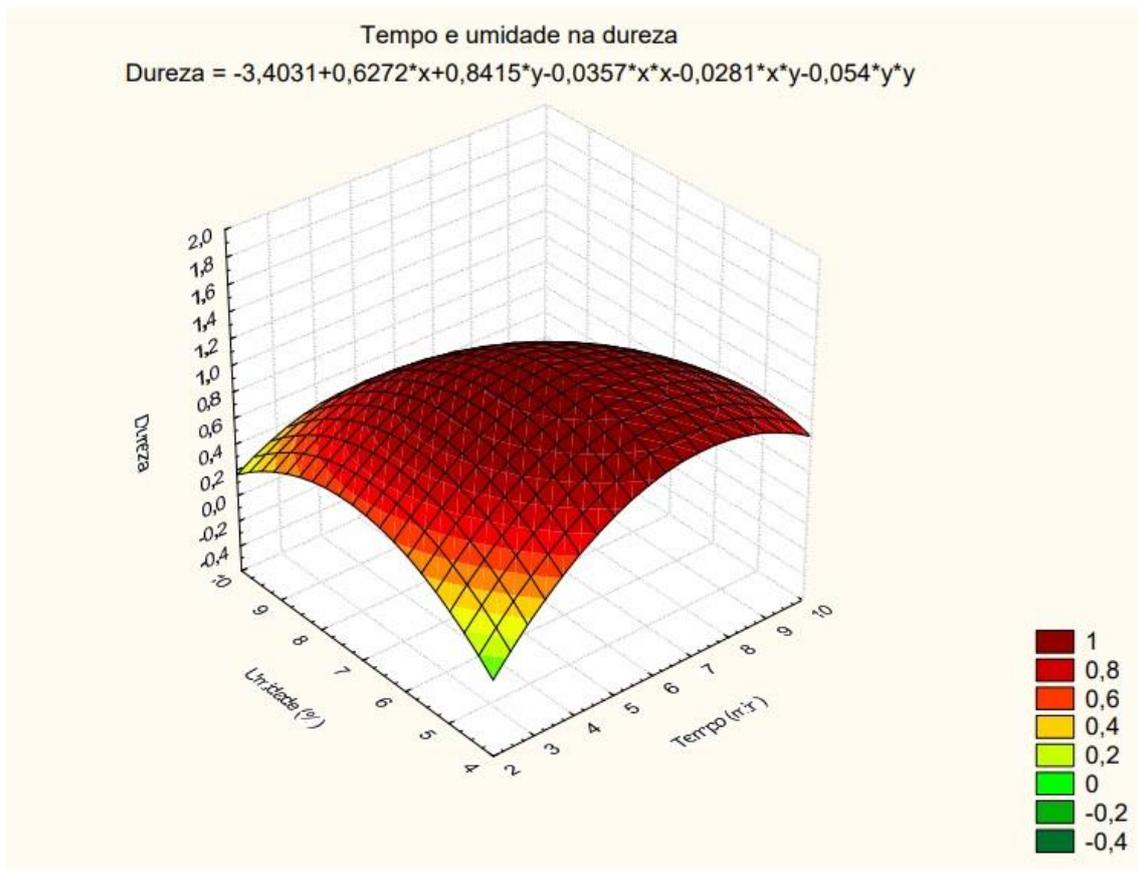


Figura 14 - Gráfico tempo de granulação e umidade na dureza

Fases Líquidas maiores facilitam a granulação até certo ponto, que se ultrapassado pode causar excesso de grossos. Quanto maior também a quantidade de água utilizada para granular, maior será a dificuldade de secagem, podendo assim comprometer a resistência física dos grãos.

Newitt e Papadopoulos (1959), estudaram que a secagem rápida, contribui para a retirada da água entre as partículas, cristalizando os sais solúveis em emaranhados, dando maior dureza aos grânulos. Já na secagem mais lenta, de acordo com os autores. Já na secagem mais lenta, o tempo de solidificação dos cristais seria maior, pois a água evapora também lentamente. Nessa forma, há a formação de cristais mais quebradiços, com distribuição heterogênea, pois há maior concentração quanto mais próximo da superfície, devido à difusão lenta dos sais do interior até a parte mais externa dos grãos.

Com o aumento do tempo de granulação, a tendência foi o aumento da dureza dos grãos. Porém, existe um ponto ótimo onde, a partir deste tempo, a dureza tendeu levemente a diminuir. Como as análises de dureza foram realizadas sempre com um mesmo tamanho de grãos (- #7 +#8), provavelmente, o aumento do tempo de granulação melhora a consolidação e gera partículas mais coesas, algumas já vindas do reciclo e apenas recobertas, com menos poros, até um determinado ponto, onde estas partículas passam do tamanho avaliado, e novas partículas, recém-formadas, com menores tempo de consolidação e maturação são o produto da granulação (ou seja, com tamanho - #7 +#8) e, com isto, a dureza diminui.

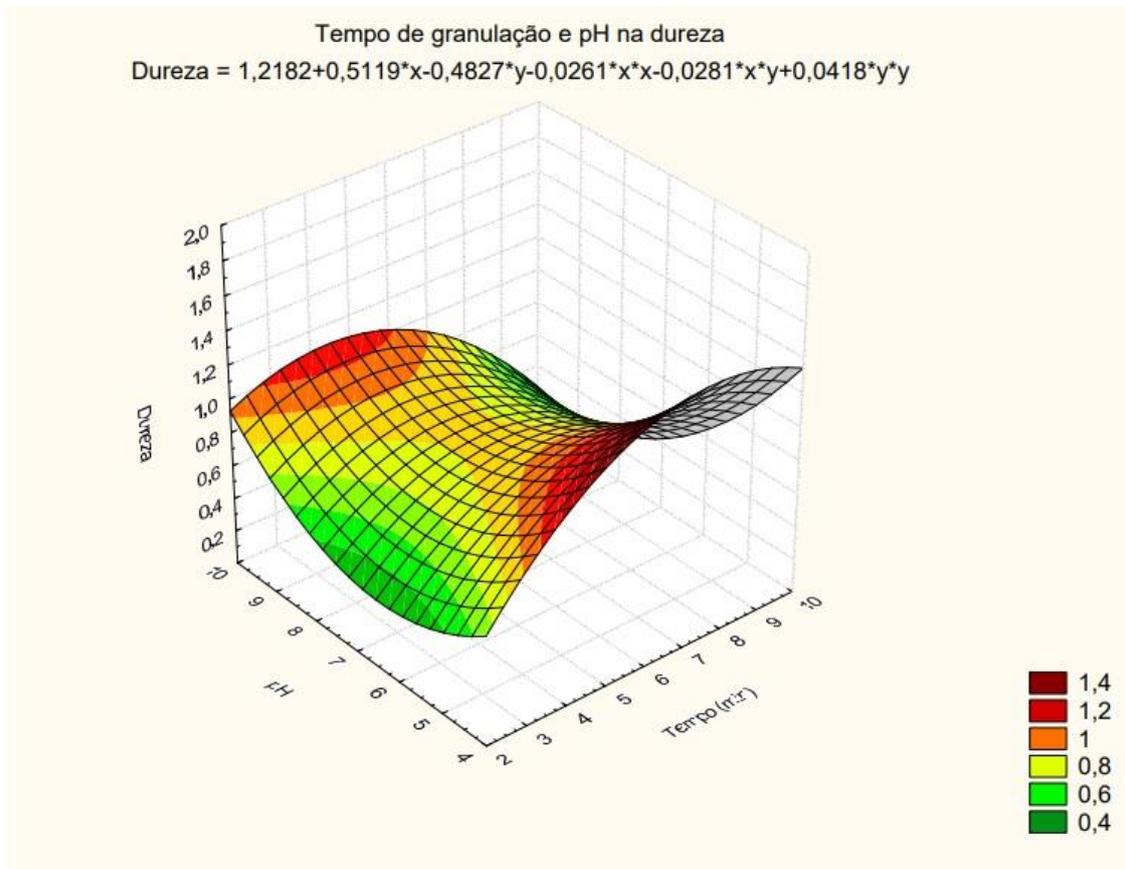


Figura 15 - Gráfico tempo de granulação e ph na dureza

5. CONCLUSÕES

As variáveis estudadas mostraram ter grande influência na distribuição granulométrica das partículas e características dos grânulos formados, como resistência física e mecanismo de crescimento. Os resultados foram satisfatórios considerando a otimização do processo de granulação a fim de conseguir granular o resíduo com menor custo de operação. Altas fases líquidas utilizadas no processo geraram grânulos com baixa resistência física.

No caso de formulações altamente solúveis, o aumento da fase líquida solubilizará cada vez mais sais, que, quando se cristalizam, formam pontes rígidas unindo as partículas e promovendo a elas maiores durezas. No caso do resíduo granulado, a solubilidade é limitada e a secagem passa a ser uma operação muito relevante no que diz respeito a resistência física dos grânulos. Altas umidades residuais levarão à granulados com menores resistência física.

No quesito eficiência de granulação, dentro das faixas de fase líquida estudadas, fase líquida muito baixas geraram excesso de formação de finos, enquanto que, fase líquida muito alta levaram a excesso de grossos ou até mesmo a formação de pasta. O que indica que, a fase líquida facilita a granulação e é uma das principais variáveis para o controle do processo de granulação e características dos produtos granulados.

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

Quanto à resistência física, a tendência é que o aumento do reciclo aumente a dureza dos grânulos, visto que, os grãos de reciclo já foram pré-formados, e secos, e, quando passam novamente pelo circuito, já estão mais consolidados, e, dependendo do seu tamanho, irá crescer por camada, ou aglomeração, e durante a secagem, terá maiores condições de resultar em partículas com baixa umidade, visto que a etapa da difusão não será tão dominante na secagem. Em relação a acidez, quanto maior (dentro da faixa estudada), maior a taxa de formação, com isto, a taxa de compactação do grânulo aumenta, resultando em menores espaços intra-partícula e durezas maiores.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

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

- Avaliar a influência da temperatura na granulação em tambor;
- Testar aditivos ligantes para aumento de dureza dos grânulos;
- Testar outros parâmetros de controle como para aumentar a eficiência de granulação e resistência dos grãos ao mesmo tempo;
- Avaliar a influência de reciclo na eficiência de granulação e seu impacto na dureza dos grânulos.

REFERÊNCIAS

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

ARAÚJO, Thiago Drumond Alvarez de. **Estudo dos fundamentos de microgranulação do fosfato bicálcico em um misturador aglomerador de alto cisalhamento**. 2014. 96f. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

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

DIAS, João Castanho. **Raízes da Fertilidade**. São Paulo: Calandra Editorial, 2005.

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

FAO – Food and agriculture organization of the United Nations. FAO no Brasil. **BrasilemResumo**. 2014. Disponível em: <<http://www.fao.org/brasil/fao-no-brasil/brasil-em-resumo/pt/>> Acesso em: fev de 2018.

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

GUERRA, Rafael Angel Torquemada (org.). **Ciências Biológicas, Cadernos CB Virtual 5**. João Pessoa: Ed. Universitária, 2010. 422p. : II. ISBN: 978-85-7745-536-2 Educação a Distância. Biologia I. UFPB/BC.

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

INSTITUTO DA POTASSA & FOSFATO. **Manual internacional de fertilidade do solo**. Tradução e adaptação: Alfredo Scheid Lopes. 2 ed. Piracicaba : POTAFOS, 1998.

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

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

KIISKI, H., Granulation of AN-Based Fertilizers, In: **Phosphate Fertilizer Production Technology Workshop**, 2011, Berlin. Anais...Berlin: YARA, 2011.

MESQUITA, Filho Júlio de. **Fósforo**. Laboratório Virtual de Química da Universidade Estadual Paulista. Disponível em http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/015_fosforo.html. Acesso em: fev de 2018.

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

NIELSON, F. T., **Manual of Fertilizer Processing- Fertilizer science and thecnology series v 5**, Dekker, New York, 1987, 525p.

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

REETZ. Harold F. **Fertilizantes e seu uso eficiente**. Tradução: Alfredo Scheid Lopes. São Paula: ANDA, 2017. 178p.

RODRIGUES, Rafaella da Fonseca. **Influência das condições de processo na granulação de super simples em tambor rotativo**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Área de Concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Pós graduação em Engenharia Química. Uberlândia, 2012. p.213.

RUSSEL, D. WILLIAMS, G. History of chemical fertilizers development. **Soil Science Society of America Journal**, 41:260-265. 1977.

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

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

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

SINDEN, J., **Técnicas de Granulação**, In: Workshop De Fertilizantes, 2010, Uberlândia.

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

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