

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**GRANULAÇÃO DE ALIMENTOS:
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS
PARTÍCULAS E MODELAGEM MATEMÁTICA DO
PROCESSO**

DIOGO OTÁVIO DE CASTRO SOUZA

Engenheiro de Alimentos

Prof.^a Dr.^a FLORÊNCIA CECÍLIA MENEGALLI

Orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos necessários
para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Alimentos

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

So89g Souza, Diogo Otávio de Castro
Granulação de alimentos: caracterização morfológica das partículas
e modelagem matemática do processo / Diogo Otávio de Castro Souza.
-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Florência Cecília Menegalli
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Granulação. 2. Aglomeração. 3. Balanço populacional. 4.
Morfológia. I. Menegalli, Florência Cecília. II. Universidade
Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Granulation of food products: morphological characterization of the
particles and mathematical modeling of the process

Palavras-chave em inglês (Keywords): Granulation, Agglomeration, Population balance,
Morphology

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Florência Cecília Menegalli

Rosiane Lopes da Cunha

Sandra Cristina dos Santos Rocha

Vivaldo Silveira Júnior

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Florência Cecília Menegalli
(Orientadora)

Prof.^a Dr.^a Rosiane Lopes da Cunha
(Membro)

Prof.^a Dr.^a Sandra Cristina dos Santos Rocha
(Membro)

Prof. Dr. Vivaldo Silveira Júnior
(Membro)

AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte de toda inspiração e vida.

À prof.^a Dr.^a Florência Cecília Menegalli pela sábia orientação, sem a qual este trabalho não poderia ter sido concluído.

Aos professores integrantes da banca e do exame de qualificação, Dr. Osvaldir Pereira Taranto, Dr.^a Rosiane Lopes da Cunha, Dr.^a Sandra Cristina dos Santos Rocha e Dr. Vivaldo Silveira Júnior.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Grupo Centro-Flora, pelo fornecimento da matéria-prima.

Aos meus pais, Jair e Marília e aos meus irmãos Márcio e Luciane, pelo suporte e incentivo.

À Sílvia por todo apoio, paciência e cuidado, em todo este tempo de distância física.

Aos funcionários da FEA e UNICAMP.

Ao pessoal do Laboratório de Engenharia de Porcessos e ao de Engenharia Bioprocessos, pela disponibilização dos equipamentos e apoio durante as análises.

À Fraternidade Pequena Via, pelo apoio espiritual.

Ao pessoal do GOU BERAKÁ que acabaram se tornando a minha família em Campinas.

Àos amigos da Cúpula, por toda partilha, conselhos, enfim, por fazerem parte da minha vida.

A todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
NOMENCLATURA	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. O Processo de Granulação	4
2.2. O Modelo de Balanço Populacional	7
2.2.1. Resolução do Modelo de Balanço Populacional Por Segregação	10
2.2.2. O “Kernel” de Coalescência	14
2.3. Distribuição do Tamanho de Partículas e o Modelo de Balanço Populacional	16
2.4. Caracterização de Partículas	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Matéria-Prima e amostragem	25
3.2. Granulação	25
3.3. Aquisição e Edição de Imagem	28
3.4. Determinação da distribuição e do número de partículas por grama de material	29
3.5. Avaliação do Número Mínimo de Partículas (NMP)	31
3.6. Análise de Forma	33
3.7. Metodologia de Análise Estatística	33
3.7.1. Teste de Qui-Quadrado	33
3.7.2. Teste de Tukey	34
3.8. O Programa	35
3.9. Simulações Realizadas	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. Análise de Imagens e Avaliação do NMP	40
4.1.1. Número mínimo de partículas para a determinação da distribuição percentual	46
4.1.2. Número mínimo de partículas para a determinação da distribuição acumulada	50
4.1.3. Número mínimo de partículas para determinação do número de partículas por unidade de massa do material	55
4.1.4. Número mínimo de partículas para determinação dos fatores de forma	60
4.2. Cinética de Granulação	62
4.3. Morfologia das Partículas	69
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
4.5. Modelo de Balanço Populacional: Simulações	81
4.5.1. “Kernel” número 1	81
4.5.2. “Kernel” número 2	86
4.5.3. “Kernel” número 3	91
4.5.4. “Kernel” número 4	96
4.5.5. “Kernel” número 5	101
4.5.6. “Kernel” número 6	106
4.5.7. “Kernel” número 7	111
4.5.8. “Kernel” número 8	116

4.5.9. Comparação entre os diversos kernels.....	121
5. CONCLUSÕES.....	123
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	125
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
ANEXOS.....	131
A1. Determinação do Número Mínimo de Partículas.....	132
A1.1. Distribuições Obtidas Durante o Teste de Qui-Quadrado.....	132
A1.2. Variação do desvio-relativo para os fatores de forma.....	143
A2. Cinética de Granulação: Médias e CV.....	167
A3. Fotografias de Partículas em Alguns Intervalos de Tamanho.....	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de ligação entre as partículas	4
Figura 2: Umedecimento e nucleação (IVESON et al., 2001).....	5
Figura 3: Coalescência (IVESON et al., 2001)	6
Figura 4: Quebra e desgaste (IVESON et al., 2001)	6
Figura 5: Variação do diâmetro médio e do desvio padrão com o aumento do número de partículas (TURCHIULI et al., 2005).	21
Figura 6: Esquema do equipamento utilizado. A – Ventilador; B – Válvula gaveta; C – Conjunto de Resistências; D – Controlador PID; E – Desvio do ar; F – Placa de orifício; G – Termopar; H – Placa distribuidora de ar; I – Coletor de amostras; J – Câmara de acrílico (leito); K – Bico aspersor; L – Alimentação do leito; M – Ciclone.....	26
Figura 7: Estrutura básica do programa desenvolvido.....	37
Figura 8: As diversas etapas na edição das fotos. Imagem fotografada (a), brilho e contraste (b), escala de cinza (c), negative e “threshold” (d).	40
Figura 9: Variação do desvio-relativo para a frequência, com o aumento do número de partículas, em cada intervalo, para a matéria-prima, nas 3 repetições (a, b e c).	42
Figura 10: Variação do desvio-relativo para a frequência, com o aumento do número de partículas, em cada intervalo, para o produto com 20 minutos de granulação, para as 3 repetições (a, b e c).....	44
Figura 11: Variação do desvio-relativo de n_T , com o aumento do número de partículas, para a matéria-prima (3 repetições).....	45
Figura 12: Variação do desvio-relativo de n_T , com o aumento do número de partículas, para o produto com 20 minutos de granulação (3 repetições).	45
Figura 13: Variação do Qui-Quadrado calculado com o aumento do número de partículas analisadas, para partículas da matéria-prima, em 3 repetições.....	48
Figura 14: Variação do Qui-Quadrado calculado com o aumento do número de partículas analisadas, para partículas do produto granulado, em 3 repetições.....	48
Figura 15: Número mínimo de partículas por repetição.....	49
Figura 16: N_{crit} para as diversas amostras.....	51
Figura 17: Teste KS para a matéria-prima, repetição 1	52
Figura 18: Teste KS para a matéria-prima, repetição 2	52
Figura 19: Teste KS para a matéria-prima, repetição 3	53
Figura 20: Teste KS para o produto, repetição 1	53
Figura 21: Teste KS para o produto, repetição 2	54

Figura 22: Teste KS para o produto, repetição 3	54
Figura 23: Variação do desvio-relativo em função do aumento do número de partículas para o arredondamento, na amostra de produto, repetição 1. (a) comprimento do menor eixo (b) desvio-padrão.....	61
Figura 24: Variação do diâmetro equivalente médio, ao longo do tempo.....	62
Figura 25: Evolução do número de partículas total, com o tempo.....	63
Figura 26: Evolução das distribuições percentuais com o tempo.....	64
Figura 27: Evolução com o tempo, da fração numérica dos diversos diâmetros equivalentes; (a) intervalos de 7 a 28 μm , (b) intervalos de 35 a 142 μm e (c) intervalos de 179 a 359 μm	66
Figura 28: Variação do número de partículas total em cada intervalo, com o tempo de granulação.....	68
Figura 29: Evolução, com o tempo, dos valores de comprimento do menor eixo, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.....	69
Figura 30: Evolução, com o tempo, dos valores de alongamento, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.....	70
Figura 31: Evolução, com o tempo, dos valores de arredondamento, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.....	70
Figura 32: Evolução com o tempo dos valores de compacidade, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.....	71
Figura 33: Coeficiente de Variação para o alongamento, nos diversos intervalos e tempos.....	72
Figura 34: Coeficiente de Variação para o arredondamento, nos diversos intervalos e nos diversos tempos.....	73
Figura 35: Coeficiente de Variação para a compacidade, nos diversos intervalos e nos diversos tempos.....	74
Figura 36: Evolução com o tempo dos valores médios de comprimento do menor eixo, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).	75
Figura 37: Evolução com o tempo dos valores médios de alongamento, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).	75
Figura 38: Evolução com o tempo dos valores médios de arredondamento, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).	76
Figura 39: Evolução com o tempo dos valores médios de compacidade, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).	76
Figura 40: Fotografias da matéria-prima obtidas por MEV, com aumento de 75 vezes(a), 150 vezes (b) e 350 vezes (c).....	78

Figura 41: Fotografias do produto granulado, obtidas por MEV. Aumentos: (a) 75 vezes, (b) 200 vezes, (c) 300 vezes, (d) 350 vezes, (e) 350 vezes e (f) 500 vezes.	79
Figura 42: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 4 minutos de granulação.	82
Figura 43: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 8 minutos de granulação.	82
Figura 44: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 12 minutos de granulação.	83
Figura 45: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 16 minutos de granulação.	83
Figura 46: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 20 minutos de granulação.	84
Figura 47: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 1, com o tempo.	85
Figura 48: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 1.	85
Figura 49: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 4 minutos de granulação.	87
Figura 50: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 8 minutos de granulação.	87
Figura 51: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 12 minutos de granulação.	88
Figura 52: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 16 minutos de granulação.	88
Figura 53: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 20 minutos de granulação.	89
Figura 54: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 2, com o tempo.	90
Figura 55: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 2.	91
Figura 56: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 4 minutos de granulação.	92
Figura 57: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 8 minutos de granulação.	93
Figura 58: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 12 minutos de granulação.	93
Figura 59: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 16 minutos de granulação.	94

Figura 60: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 20 minutos de granulação.....	94
Figura 61: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 3, com o tempo.....	95
Figura 62: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 3.....	96
Figura 63: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 4 minutos de granulação.....	97
Figura 64: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 8 minutos de granulação.....	98
Figura 65: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 12 minutos de granulação.....	98
Figura 66: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 16 minutos de granulação.....	99
Figura 67: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 20 minutos de granulação.....	99
Figura 68: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 4, com o tempo.....	100
Figura 69: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 4.....	101
Figura 70: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 4 minutos de granulação.....	102
Figura 71: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 8 minutos de granulação.....	103
Figura 72: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 12 minutos de granulação.....	103
Figura 73: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 16 minutos de granulação.....	104
Figura 74: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 20 minutos de granulação.....	104
Figura 75: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 5, com o tempo.....	105
Figura 76: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 5.....	106
Figura 77: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 4 minutos de granulação.....	107
Figura 78: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 8 minutos de granulação.....	108

Figura 79: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 12 minutos de granulação.....	108
Figura 80: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 16 minutos de granulação.....	109
Figura 81: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 20 minutos de granulação.....	109
Figura 82: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 6, com o tempo.....	110
Figura 83: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 6.....	111
Figura 84: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 4 minutos de granulação.....	112
Figura 85: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 8 minutos de granulação.....	113
Figura 86: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 12 minutos de granulação.....	113
Figura 87: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 16 minutos de granulação.....	114
Figura 88: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 20 minutos de granulação.....	114
Figura 89: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 7, com o tempo.....	115
Figura 90: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 7.....	116
Figura 91: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 4 minutos de granulação.....	117
Figura 92: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 8 minutos de granulação.....	118
Figura 93: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 12 minutos de granulação.....	118
Figura 94: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 16 minutos de granulação.....	119
Figura 95: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 20 minutos de granulação.....	119
Figura 96: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 8, com o tempo.....	120
Figura 97: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 8.....	121

Figura A1: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 1, análise de 50 a 200 partículas.	132
Figura A2: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 1, análise de 250 a 400 partículas.	133
Figura A3: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 2, 50 a 300 partículas analisadas.	134
Figura A4: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 2, 350 a 550 partículas analisadas.	135
Figura A5: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 3, 50 a 300 partículas analisadas.	136
Figura A6: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 3, 350 a 600 partículas analisadas.	137
Figura A7: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 1.	138
Figura A8: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 2, 50 a 300 partículas analisadas.	139
Figura A9: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 2, 350 a 500 partículas analisadas.	140
Figura A10: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 3, 50 a 200 partículas analisadas.	141
Figura A11: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 3, 250 a 400 partículas analisadas.	142
Figura A12: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.	143
Figura A13: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.	144
Figura A14: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.	145
Figura A15: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) compacidade, (b) desvio-padrão.	146
Figura A16: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.	147
Figura A17: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.	148

Figura A18: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.....	149
Figura A19: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) compacidade, (b) desvio-padrão.	150
Figura A20: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.....	151
Figura A21: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.	152
Figura A22: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.....	153
Figura A23: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) compacidade, (b) desvio-padrão.	154
Figura A24: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para o produto granulado, amostra 1: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.....	155
Figura A25: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para o produto granulado, amostra 1: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.....	156
Figura A26: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 1: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.....	157
Figura A27: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 1: (a) compacidade, (b) desvio-padrão.....	158
Figura A28: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.....	159
Figura A29: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.....	160
Figura A30: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.....	161

Figura A31: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) compacidade, (b) desvio-padrão..... 162

Figura A32: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão..... 163

Figura A33: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) alongamento, (b) desvio-padrão..... 164

Figura A34: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão..... 165

Figura A35: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) compacidade, (b) desvio-padrão..... 166

Figura A37: Fotografias de partículas pertencentes ao intervalos de diâmetro de 22,49 μm , no tempo de 20 minutos de granulação..... 168

Figura A38: Fotografias de partículas pertencentes ao intervalos de diâmetro de 56,67 μm , no tempo de 20 minutos de granulação..... 170

Figura A39: Fotografias de partículas pertencentes ao intervalos de diâmetro de 226,68 μm , no tempo de 20 minutos de granulação. 172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diversos kernels encontrados na literatura (HOUNSLOW et al., 2001; LIU e LISTER, 2002; CAMERON et al., 2005)	15
Tabela 2: Classificação das Partículas pela Circularidade	20
Tabela 3: Parâmetros operacionais do granulador	27
Tabela 4: Diversos tipos de “kernel” testados	38
Tabela 5: Teste de Qui-Quadrado para a matéria-prima, com 50 partículas.	47
Tabela 6: Quadro de tabulação dos dados n_T , para a matéria-prima, para os tratamentos com 100, 600, 1100, 1600 e 2100 partículas.....	56
Tabela 7: ANOVA para os tratamentos com 100, 600, 1100, 1600 e 2100 partículas, para a matéria-prima	56
Tabela 8: Quadro de tabulação dos dados de n_T para os tratamentos com 300, 900, 1500 e 2100 partículas, para a matéria-prima.	57
Tabela 9: ANOVA para os tratamentos com 300, 900, 1500 e 2100 partículas, para a matéria-prima.	57
Tabela 10: Quadro de tabulação dos dados para os tratamentos com 100, 525, 950, 1375 e 1800 partículas, para o produto granulado.	58
Tabela 11: ANOVA para os tratamentos com 100, 525, 950, 1375 e 1800 partículas, para o produto granulado.....	58
Tabela 12: Quadro de tabulação dos dados para os tratamentos com 450, 900, 1350 e 1800 partículas, para o produto acabado.....	59
Tabela 13: ANOVA para os tratamentos com 450, 900, 1350 e 1800 partículas, para o produto acabado.....	59
Tabela 14: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 1	81
Tabela 15: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 2	86
Tabela 16: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 3	92
Tabela 17: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 4	97
Tabela 18: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 5	102
Tabela 19: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 6	107

Tabela 20: Valor de QD(β_0) mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 7 112

Tabela 21: Valor de QD(β_0) mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 8. 117

Tabela 22: Teste de Qui-Quadrado para comparação entre as distribuições experimentais e as distribuições simuladas 122

Tabela A1: Valores médios e coeficiente de variação da cinética de granulação 167

Tabela A2: Fatores de forma das partículas mostradas na Figura A37. 169

Tabela A3: Fatores de forma das partículas mostradas na Figura A38. 171

Tabela A4: Fatores de forma das partículas mostradas na Figura A39. 173

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é a caracterização morfológica das partículas de suco de goiaba em pó, granuladas em um leito fluidizado, utilizando água como líquido ligante, além de verificar aplicação do modelo de balanço populacional na modelagem do crescimento destas partículas, ao longo da granulação. Este estudo abrange a determinação do número mínimo de partículas a serem analisadas para determinação da distribuição percentual, dos fatores de forma e do número de partículas por unidade de massa de material; abrange o ajuste dos parâmetros do modelo e a seleção do melhor mecanismo que descreve o processo.

Para a determinação do número mínimo de partículas a serem avaliadas, foi utilizada, para a distribuição percentual, o teste de Qui-Quadrado; para os fatores de forma, foi utilizada variação dos desvios-relativos; e para o número de partículas por unidade de massa de material, um delineamento inteiramente casualizado. Foi determinado que o número de 550 partículas seria o mínimo necessário para a determinação da distribuição percentual; 1100 para determinação dos fatores de forma e 450 para determinação do número de partículas por unidade de massa do material.

A Compacidade foi o único fator de forma capaz de descrever bem a morfologia das partículas, dentro de cada intervalo de tamanho. Nenhum fator de forma foi capaz de descrever a massa total de grânulos como um todo, através da média.

O modelo de balanço populacional foi resolvido através do método de segregação. O modelo se mostrou capaz de descrever as alterações ocorridas nas distribuições de tamanho das partículas ao longo do processo de granulação, mostrando que a aglomeração de partículas é proporcional à diferença de tamanho entre as partículas envolvidas nas colisões.

Palavras-Chave: Granulação, aglomeração, balanço populacional, morfologia.

ABSTRACT

The aim of this work is the morphological characterization of the particles of guava's juice powder, granulated in a fluidized bed, using water as binder, beyond the study of the population balance model application in the modeling of the growth of the particles along the granulation. This study discusses the determination of the minimal number of particles to be analyzed for the percentual distribution estimation, the form factors estimation and number of particles per unity of material mass estimation; it also shows the adjust of model parameters and the selection of the best mechanism to describe the process.

For the determination of the minimal number of particles to be evaluated, the Qui-Square test was performed, to the percentual distribution, the variation of the relative-errors to the form factors, and an experimental design completely randomized for the number of particles per unity of material mass. It was determined that the number of 550 particles would be the minimal necessary to determination of the percentual distributions, 1100 to determination of the form factors and 450 to determination of number of the particles per material mass.

The Compacity was the only form factor capable to describe well the particle's morphology, inside each size interval. None of the form factors were able to describe the entire mass of granules through the media.

The discretized method was used to the resolution of the population balance model. The model was able to describe the size distribution alterations occurring along the granulation process, showing that the agglomeration is proportional to the size difference between the colliding particles.

Key-Words: Granulation, agglomeration, population balance, morphology.

NOMENCLATURA

a	Tamanho da partícula
A_{fJ}	Área da placa na foto J, μm^2
Al	Alongamento
A_p	Área da partícula, μm^2
Ar	Arredondamento
A_T	Área total da placa, μm^2
B(t)	Funções de entrada de partículas
b(u,t)	Fração de partículas de tamanho u quebrando, 1/s
C	Circularidade
calc	Valor calculado
CV	Coefficiente de variação, %
d	Número total de fotos analisadas
D%	Desvio-relativo, %
D(t)	Funções de saída de partículas
d_{eq}	Diâmetro equivalente, μm
DM	Diâmetro médio, μm
$d_{r,16}$	Diâmetro, em base r, no qual se tem 16% das partículas
$d_{r,84}$	Diâmetro, em base r, no qual se tem 84% das partículas
e	Valor esperado
E	Constante
E_{maior}	Comprimento do maior eixo
E_{menor}	Comprimento do menor eixo
f	Frequência, %
F(v)	Função distribuição acumulada
G	Taxa de agregação
GSD	Desvio-padrão geométrico
h	Passo de tempo
i	Intervalo de tamanho
I	Número de intervalos de partículas
J	Número da foto

j	Intervalo de tamanho
k	Fator de correção do volume
LL	Limite inferior da distribuição acumulada
\bar{m}	Média dos tratamentos
\hat{m}	Média geral do experimento
m_T	Massa total de amostra presente na placa, g
\hat{N}_i	Número de partículas estimadas no intervalo i
N(t)	Número total de partículas
N_{an}	Número de partículas analisadas
N_{crit}	Número mínimo de partículas a serem analisadas
N_d	Número de partículas disponível para colisão
NF	Número total de fotos
n_i	Número de partículas do intervalo i por unidade de massa
N_i	Número de partículas no intervalo i
$N_{i, \text{área}}$	Número de partículas do intervalo i, por área fotografada, μm^{-2}
$N_{i,J}$	Número de partículas do intervalo i na foto J
N_T	Número total de partículas analisadas
n_T	Número total de partículas por grama de material, g^{-1}
o	Valor observado
ρ	Número de partículas de tamanho menor ou igual a v
P	Perímetro, μm
$P(v/u,t)$	Probabilidade de formação de partículas v, pela quebra de partículas u
q	Valor tabelado da amplitude total estudentizada
QD	Soma dos quadrados dos desvios
QMRes	Quadrado médio do resíduo
R	Compacidade
r	Base do cálculo do d_{eq}
$s(\bar{X})$	Desvio-padrão da média
S_i	Frequência acumulada até o intervalo i
t	Tempo
tab	Valor tabelado

TT	Número de tratamentos
u	Tamanho da partícula
UL	Limite superior da distribuição acumulada
v	Tamanho da partícula
w	Volume Crítico, μm^3
x	Número de repetições
y	Função
z	Intervalo de tempo

SIMBOLOS GREGOS

α	Nível de significância
β	“Kernel” de coalescência
β^*	Função que relaciona β a u e v
β_0	Constante do “kernel”
Δ	Diferença mínima significativa
$\Delta_{\alpha, \text{Nan}}$	Largura dos limites
$\nu(u, t)$	Número de médio de partículas formadas pela quebra de uma partícula u
ρ	Densidade de distribuição por número
σ	Desvio-Padrão
χ^2_{calc}	Qui-Quadrado calculado

1. INTRODUÇÃO

De maneira a atender a procura dos consumidores por alimentos de preparo rápido, que atendam às exigências da vida moderna, o processo de granulação pode ser aplicado a alimentos em pó de maneira a aumentar a sua qualidade.

Por granulação entende-se um processo de aumento do tamanho de pós finos, de forma a produzir grânulos com propriedades controladas, como taxa de dissolução, força do grânulo e densidade aparente. É um processo chave em muitas indústrias, incluindo a de alimentos, fertilizantes, química e farmacêutica. Mas apesar de sua importância, ainda é um processo muito pouco compreendido, e, por isso, pouco eficiente em processos industriais (TARDOS, KHAN e MORT, 1997; IVESON et al., 2001; CAMERON et al., 2005).

Como forma de aumentar o entendimento e controle do processo de granulação, diversos autores desenvolveram modelos matemáticos para descrever o processo, utilizando, na maioria das vezes, materiais inertes para a avaliação experimental, como esferas de vidro e fertilizantes. Nota-se, entretanto, que não há estudo sobre a aplicação destes em alimentos, que são estruturas complexas que interagem com o líquido ligante.

Os modelos de balanço populacional têm sido utilizados em diversas áreas de pesquisa, como na biologia, química, mecânica e etc. Apesar de ter seu uso em processos de granulação, para a sua utilização torna-se necessário o conhecimento do número de partículas presentes, o que é uma tarefa difícil quando se lida com alimentos em pó.

A forma mais comum de análise de tamanho das partículas é a utilização de peneiras para separação e pesagem, o que pode ocasionar erros grosseiros, dependendo da forma das partículas e de sua fragilidade. A determinação do número de partículas poderia ser feita assumindo que as partículas sejam esféricas, o que pode fugir muito da realidade, acarretando diversos erros ao longo da determinação da cinética do processo de granulação.

Uma alternativa ao processo de peneiragem pode ser a análise de imagens das partículas, que com a existência de diversos “softwares” gratuitos, torna o processo barato, além de possuir as vantagens de não ser destrutivo; não precisar de um número muito grande de amostra para ser realizado, o que pode ser muito importante caso o material possua um valor elevado; e poder, com a mesma análise, avaliar a forma das partículas, o que pode ser interessante para aspectos sensoriais e físico-químicos do produto.

A análise de imagens apresenta um problema chave que é a determinação do número mínimo de partículas a serem analisadas. Diversos autores trabalharam com a determinação do número mínimo de partículas para a avaliação do diâmetro equivalente médio, alongamento médio, circularidade média e compacidade média (PONS et al., 1999; FARIA et al., 2003; TURCHIULI et al., 2005), com número de 100 (PONS et al., 1999), 150 (TURCHIULI et al., 2005), chegando até a 500 partículas (FARIA et al., 2003). Entretanto, todos esses autores trabalharam com valores médios da massa de grânulos, o que é de pouca serventia para a utilização em modelos de balanço populacional.

Para análise da distribuição de tamanhos, têm-se, também, as metodologias propostas por PAINE (1993) e VIGNEAU et al. (2000). Entretanto estas metodologias se aplicam apenas para a distribuição acumulada, não servindo para o modelo populacional, que trabalha com distribuições percentuais.

Vale ressaltar que a eficiência do modelo está diretamente relacionada com a qualidade da análise experimental dos dados que o alimenta. O ajuste feito com dados mal analisados pode gerar artefatos, prejudicando todas as conclusões subseqüentes.

O ajuste do modelo de balanço populacional está intimamente ligado ao “kernel” de coalescência, que seria a freqüência de colisões bem sucedidas na formação de um aglomerado. A literatura apresenta diversos kernels, cada um com características próprias, sendo úteis para a compreensão de quais mecanismos de aglomeração predominam no sistema.

Este trabalho tem como objetivo geral a verificar a aplicação do modelo de balanço populacional ao processo de granulação de alimentos, assim como a

caracterização das partículas através da avaliação dos fatores de forma. Para tanto, se propõe os seguintes objetivos específicos:

1. Avaliar o número mínimo de partículas que devem ser analisadas para o estabelecimento da distribuição percentual em número e para determinação dos fatores de forma;
2. Avaliar o número mínimo de partículas para determinação da distribuição acumulada;
3. Avaliar o número mínimo de partículas que devem ser analisadas para determinação do número total de partículas por massa do material;
4. Determinar uma cinética de granulação, para suco de goiaba em pó, em leite fluidizado, utilizando água como líquido ligante;
5. Caracterizar as partículas pela análise dos fatores de forma: comprimento do menor eixo, alongamento, arredondamento e compacidade;
6. Elaborar um algoritmo para resolução do modelo de balanço populacional;
7. Ajustar o modelo de balanço populacional para a cinética de granulação do suco de goiaba em pó, utilizando diversos kernels encontrados na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O Processo de Granulação

A granulação é uma operação de aumento de tamanho, na qual sólidos particulados são aglomerados, formando grânulos com propriedades específicas, tais como: menor quantidade de finos, com conseqüente minimização de perdas, inalação e riscos de explosões; melhora no escoamento e manuseio destes; taxas de dissolução controladas; e aumento da densidade aparente (TARDOS et al., 1997; IVESON et al., 2001).

Segundo PIETSCH (2003), as partículas podem ser unidas por diversos mecanismos: fusão parcial ou cristalização de substâncias solúveis, quando as partículas são solúveis no líquido ligante (Figura 1a); reação química, endurecimento do líquido ligante, líquidos ligantes de alta viscosidade ou camadas de adsorção (Figura 1b); pontes líquidas ou cristalização de material dissolvido no líquido ligante (Figura 1c); forças moleculares, forças eletrostáticas, forças magnéticas ou forças de van der Waals (Figura 1d); encaixe superficial (Figura 1e); e forças capilares (Figura 1f).

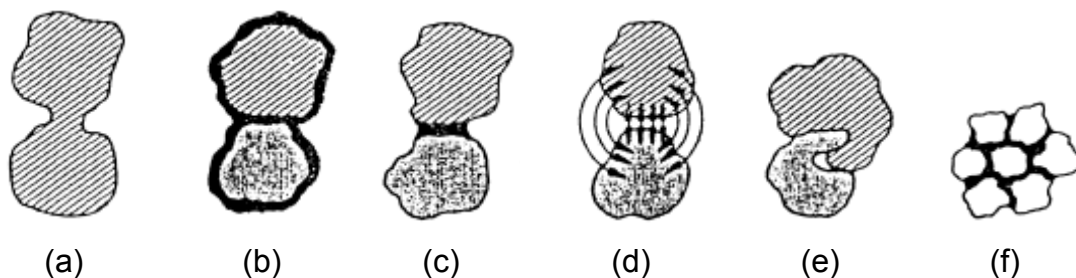


Figura 1: Mecanismos de ligação entre as partículas

O processo de granulação pode ocorrer em diversos tipos de equipamentos: leitos fluidizados, leito de jorro, tambores rotativos e misturadores (TARDOS et al., 1997).

A granulação em equipamentos de leito fluidizado difere dos outros tipos de granulação no fato de que o gás que produz a agitação do pó também causa a

evaporação do líquido e o resfriamento (ou aquecimento) do pó. Além disso, o aumento do tamanho das partículas em um leito fluidizado está associado com diversas mudanças nas características de fluidização, principalmente as propriedades de mistura do leito. Essas diversas interações, que ocorrem no leito fluidizado, fazem com que este seja o sistema mais versátil de granulação e também o mais complexo, o que causa dificuldades no aumento da escala produção para escala industrial (TARDOS et al., 1997).

Durante o processo de granulação em leito fluidizado, ocorrem diversos processos simultaneamente, incluindo a atomização do líquido ligante, fluidização do produto, aglomeração (incluindo nucleação e coalescência), consolidação, solidificação do líquido ligante, secagem e atrito (TARDOS et al., 1997; GOLDSCHMIDT et al., 2003).

Por umedecimento e nucleação entende-se a adesão de partículas primárias pequenas, devido à sua captura por uma gota do líquido ligante (Figura 2). Coalescência é o processo no qual dois aglomerados maiores combinam-se para formar um grânulo, devido à agitação e colisão (Figura 3). Na coalescência, a face porosa do grânulo é saturada com o líquido e os grânulos colidentes são suficientemente maleáveis para permitir sua deformação e ligação. A quebra e o desgaste (Figura 4) ocorrem quando os grânulos se tornam muito grandes ou muito secos, tornando-se fracos e frágeis (TARDOS et al., 1997; IVESON et al., 2001; TAN et al., 2006a). Segundo GOLDSCHMIDT et al. (2003), estes processos são influenciados pelas características dos granuladores e parâmetros de operação.

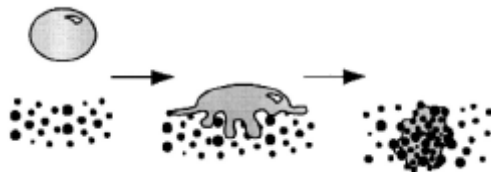


Figura 2: Umedecimento e nucleação (IVESON et al., 2001)

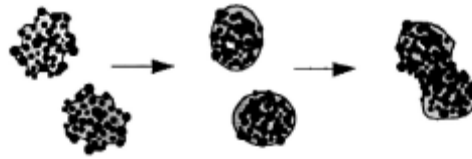


Figura 3: Coalescência (IVESON et al., 2001)



Figura 4: Quebra e desgaste (IVESON et al., 2001)

Diversos autores trabalharam com granulação de alimentos. DACANAL (2005) estudou a granulação de suco de acerola desidratado em leito fluidizado, utilizando água como líquido ligante. Em seu trabalho foi estudada a influência dos parâmetros operacionais no processo. Ele demonstrou que o crescimento das partículas ocorre devido ao aumento do conteúdo de umidade no leito e do conseqüente acréscimo do conteúdo de umidade do produto, mas que um aumento excessivo no conteúdo de umidade acarreta em uma diminuição do rendimento do processo.

HYUN AH KANG e MYUNG GON SHIN (2004) trabalharam com granulação de leite em pó em leito fluidizado, e também verificaram que o rendimento do processo é afetado pela variação na vazão de líquido atomizado. Estes também provaram que a densidade do leito é reduzida, conforme se decresce a pressão de atomização.

TAN et al. (2006b) estudaram a influência das variáveis do processo durante a cinética de aglomeração de vidro ballotini em leito fluidizado, utilizando polietilenoglicol como líquido ligante. Eles perceberam que o crescimento dos grânulos é diretamente dependente da quantidade de líquido ligante adicionada ao leito, o que também determina a velocidade do crescimento. Também observaram que o aumento no tamanho das gotas do líquido ligante proporciona um aumento na taxa global de crescimento, apesar das gotas menores aumentarem a velocidade de crescimento inicial. O aumento da velocidade do ar de fluidização

reduziu a taxa de crescimento global e a distribuição de tamanho final dos grânulos se mostrou mais estreita, com o aumento da temperatura do leito e da velocidade do ar de fluidização.

Em se tratando de modelagem matemática do processo de granulação, os únicos trabalhos na área de alimentos foram com amido e lactose (ABBERGER, 2001), sendo mais comumente utilizados fertilizantes (LIU e LITSTER, 2002; ADETAYO et al., 1995; ADETAYO e ENNIS, 2000) e esferas de vidro (TAN et al., 2006a). Isto demonstra um campo de estudo a ser explorado, já que os alimentos, diferentemente de materiais inertes, podem interagir com o líquido ligante de diversas maneiras, como por dissolução, tornando-se um sistema bem mais complexo.

2.2. O Modelo de Balanço Populacional

O balanço populacional é uma declaração de continuidade para sistemas particulados, utilizada para modelagem destes processos. É simplesmente um balanço numérico em torno de cada fração de tamanho na distribuição de tamanhos, baseado na conservação do número de partículas. Este descreve como a taxa de variação no número de partículas, de um determinado intervalo de tamanho, pode ser relacionada com a taxa na qual as partículas entram ou saem daquele intervalo de tamanho, por diferentes fenômenos que ocorrem no sistema (nucleação, agregação, quebra, etc.) (RAMKRISHNA, 2000). São empregados em diversos campos da ciência e engenharias para relacionar distribuições de propriedades observadas às taxas do processo que mudam essas distribuições. Geralmente, a aplicação do modelo de balanço populacional reduz um amontoado de dados experimentais para uma simples, normalmente empírica, taxa constante, a qual se pode relacionar às condições experimentais, podendo, posteriormente, ser utilizada para propósito de controle e predição (TAN, et al., 2006).

Sejam as partículas descritas pelo seu tamanho v , define-se a densidade de distribuição por número, $\rho(v,t)$ (Equação 1), como sendo a taxa de variação do número de partículas com o tamanho:

$$\rho(v,t) = \frac{\partial N(v,t)}{\partial v} \quad (1)$$

onde $\partial N(v,t)$ é o número de partículas no sistema de tamanho entre v e $v+\partial v$ e v é o tamanho das partículas, por exemplo, o volume.

O número total de partículas é dado por (Equação 2):

$$N(t) = \int \rho(v,t) dv \quad (2)$$

O balanço populacional pode ser enunciado pela Equação 3:

$$\text{Acumulação} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} \quad (3)$$

o termo de geração é normalmente utilizado para sistemas de cristalização. Para sistemas onde ocorre apenas aglomeração de partículas, o termo de geração pode ser desconsiderado, ficando o modelo de balanço populacional (MBP) na forma da Equação 4:

$$\frac{\partial \rho(v,t)}{\partial t} = B(t) - D(t) \quad (4)$$

onde $B(t)$ são funções de entrada de partículas no sistema e $D(t)$ são funções de saída de partículas do sistema.

Em um sistema onde ocorre apenas aglomeração de partículas por coalescência, o termo de entrada de partículas é dado por (Equação 5):

$$B(t) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-u, u, t) \rho(v-u) \rho(u) du \quad (5)$$

onde $\beta(v-u, u, t)$ é o “kernel” de coalescência, que diz respeito à frequência de colisões entre partículas de volume $v-u$ e u , bem-sucedidas em formar partículas

de volume v . A Equação 5 é dividida por 2 para evitar que as colisões sejam contadas duas vezes.

O termo de saída de partículas é dado pela Equação 6:

$$D(t) = \rho(v, t) \int_0^{\infty} \beta(v, u, t) \rho(u, t) du \quad (6)$$

Para um sistema onde ocorra apenas quebra, os termos de $B(t)$ e $D(t)$, são dados pelas Equações 7 e 8, respectivamente:

$$B(t) = \int_0^{\infty} \nu(u, t) b(u, t) P(v/u, t) \rho(u, t) du \quad (7)$$

$$D(t) = b(v, t) \rho(v, t) \quad (8)$$

onde $\nu(u, t)$ é o número médio de partículas formadas pela quebra de uma única partícula de tamanho u ; $b(u, t)$ é a fração de partículas de tamanho u quebrando, por unidade de tempo; e $P(v/u, t)$ é a probabilidade de que partículas oriundas da quebra de uma única partícula de tamanho u , tenham tamanho v .

Assim, para um sistema com aglomeração e quebra de partículas, o MBP (Equação 4) fica na forma da Equação (9):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(v, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-u, u, t) \rho(v-u) \rho(u) du + \int_0^{\infty} \nu(u, t) b(u, t) P(v/u, t) \rho(u, t) du - \\ & - \rho(v, t) \int_0^{\infty} \beta(v, u, t) \rho(u, t) du - b(v, t) \rho(v, t) \end{aligned} \quad (9)$$

A Equação 9 não possui solução analítica, a não ser para casos muito específicos, sendo resolvida numericamente.

2.2.1. Resolução do Modelo de Balanço Populacional Por Segregação

Existem diversas formas de resolução do modelo de balanço populacional (MBP) (Equação 9): o método de segregação desenvolvido por HOUNSLOW et al. (1988), onde as partículas são classificadas em intervalos fixos, e o MBP é dividido em uma série de equações diferenciais ordinárias (EDO's); o método do pivô fixo (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996a), ou o método do pivô móvel (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996b), onde há uma segregação do tamanho das partículas em padrões mais flexíveis, nos diferentes intervalos de tamanho da distribuição; os métodos de ondulação, onde ocorre a utilização de funções de onda (LIU e CAMERON, 2001; LIU e CAMERON, 2003); os métodos de simulação de Monte Carlo, os quais são baseados em diversas simulações artificiais do comportamento do sistema, pela geração de variáveis aleatórias, com posterior eliminação dos eventos menos prováveis (RAMKRISHNA, 2000); entre outras (CAMERON et al., 2005).

Dentre as formas de resolução do MBP, o método de segregação de HOUNSLOW et al. (1988), é o mais utilizado (ADETAYO et al., 1995; ABBERGER, 2001; HOUNSLOW et al., 2001; LIU e LITSTER, 2002; TAN et al., 2006a), devido à sua simplicidade e eficiência computacional.

Pelo método de segregação desenvolvido por HOUNSLOW et al. (1988), tem-se que a distribuição de tamanho de partículas é dividida em intervalos tais que satisfaçam a Equação 10:

$$\frac{v_j}{v_i} = 2^{j-i} \quad (10)$$

onde v é o tamanho da partícula, por exemplo, o volume, e i e j são os intervalos de tamanho.

A função de densidade de distribuição por número, ρ , para este caso é dada pela Equação 11:

$$\rho = \frac{N_i}{v_i} \quad (11)$$

onde N_i é o número de partículas no intervalo i .

Quatro mecanismos são considerados:

1. Aparecimento de partículas no intervalo i , pela agregação de partículas do intervalo $i-1$ com partículas de intervalo menor ou igual a $i-2$;
2. Aparecimento de partículas no intervalo i , pela agregação de partículas do intervalo $i-1$ com partículas do intervalo $i-1$;
3. Desaparecimento de partículas no intervalo i , pela agregação de partículas do intervalo i com partículas de intervalo menor ou igual a $i-1$;
4. Desaparecimento de partículas no intervalo i , pela agregação de partículas do intervalo i com partículas de intervalo maior ou igual a i ;

Pelo mecanismo 1, para que uma partícula de tamanho a , no intervalo j , tal que $j < i-1$, forme uma partícula no intervalo i , essa deve colidir com uma partícula de tamanho v no intervalo tal que $v_i - a \leq v < v_i$. O número de partículas no intervalo $i-1$ disponível para colisão (N_d) é dado pela Equação 12:

$$N_d = \int_{v_i - a}^{v_i} \rho dv = \int_{v_i - a}^{v_i} \frac{N_{i-1}}{v_{i-1}} dv = \frac{aN_{i-1}}{v_{i-1}} \quad (12)$$

A taxa diferencial de agregação ($dG_{i,j}^{[1]}$), é então dada pela Equação 13:

$$dG_{i,j}^{[1]} = \beta \frac{aN_{i-1}}{v_{i-1}} dN = \beta \frac{aN_{i-1}}{v_{i-1}} \rho(a) da$$

$$dG_{i,j}^{[1]} = \beta \frac{aN_{i-1}}{v_{i-1}} \frac{N_j}{v_j} da \quad (13)$$

A taxa de agregação pelo mecanismo 1, $G_{i,j}^{[1]}$, é obtida pela integração da Equação 13 ao longo do intervalo j (Equação 14):

$$G_{i,j}^{[1]} = \beta_{i-1,j} \int_{v_j}^{v_{j+1}} a \frac{N_{i-1}}{v_{i-1}} \frac{N_j}{v_j} da$$

$$G_{i,j}^{[1]} = 3 \cdot 2^{j-i} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j \quad (14)$$

onde $\beta = \beta_{i-1,j}$.

A taxa total de aparecimento de partículas pelo mecanismo 1 ($G_i^{[1]}$) é dada pela soma da taxa de agregação (Equação 14) ao longo de todos os possíveis valores de j (Equação 15):

$$G_i^{[1]} = \sum_{j=1}^{i-2} 3 \cdot 2^{j-i} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j \quad (15)$$

A taxa diferencial de agregação pelo mecanismo 2, pelo qual se tem o aparecimento de partículas no intervalo i pela agregação de partículas do intervalo i-1, é dada pela Equação 16:

$$dG_i^{[2]} = \frac{1}{2} N_{i-1} \frac{N_{i-1}}{v_{i-1}} da \quad (16)$$

a divisão da Equação 16 por 2 é para evitar que se conte duas vezes a mesma colisão. A taxa de agregação total ($G_i^{[2]}$) é então obtida pela integração da Equação 16 ao longo do intervalo i-1, resultando na Equação 17:

$$G_i = \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \quad (17)$$

O desaparecimento de partículas no intervalo i ocorre quando uma partícula do intervalo i colide e aglomera com uma partícula de tamanho suficiente para que a partícula resultante pertença a um intervalo de tamanho maior do que i . Pelo mecanismo 3, uma partícula do intervalo i , de tamanho v , desaparece por aglomeração com uma partícula de tamanho a , pertencente a um intervalo j tal que $j < i$. O valor de v deve ser tal que $v_{i+1}-a \leq v < v_{i+1}$. De maneira semelhante ao mecanismo 1, obtem-se a taxa diferencial de agregação pelo mecanismo 3 ($dG_{i,j}^{[3]}$) e a taxa de agregação total ($G_i^{[3]}$), mostradas nas Equações 18 e 19, respectivamente.

$$dG_{i,j}^{[3]} = \beta \frac{N_i}{v_i} \frac{N_j}{v_j} a \cdot da \quad (18)$$

$$G_i^{[3]} = N_i \sum_{j=1}^{i-1} 3\beta_{i,j} 2^{j-i-1} N_j \quad (19)$$

Para desaparecimento pelo mecanismo 4, uma partícula do intervalo i deve aglomerar com uma partícula pertencente a um intervalo maior do que i . A taxa total ($R_i^{[4]}$) é dada pela Equação 20:

$$G_i^{[4]} = N_i \sum_{j=i}^{\infty} \beta_{i,j} N_j \quad (20)$$

A taxa total de variação no número de partículas do intervalo i é obtida pela soma dos 4 mecanismos (Equação 21):

$$\frac{dN_i}{dt} = kG_i^{[1]} + G_i^{[2]} - kG_i^{[3]} - G_i^{[4]} \quad (21)$$

onde k é um fator de correção de volume. Segundo HOUNSLOW et. al. (1988), o valor de $2/3$ permite à Equação 21 prever corretamente a mudança total no volume das partículas. O modelo de balanço populacional (Equação 9) é então transformado em um sistema de equações diferenciais ordinárias (Equação 22):

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -N_1 \sum_{j=1}^I \beta_{1,j} N_j \\ \frac{dN_2}{dt} &= \frac{1}{2} \beta_{1,1} N_1^2 - N_2 \sum_{j=1}^1 2^{j-2} \beta_{2,j} N_j - N_2 \sum_{j=2}^I \beta_{2,j} N_j \\ &\vdots \\ \frac{dN_I}{dt} &= N_{I-1} \sum_{j=1}^{I-2} 2^{j-I+1} \beta_{I-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{I-1,I-1} N_{I-1}^2 - N_I \sum_{j=1}^{I-1} 2^{j-I} \beta_{I,j} N_j - N_I \sum_{j=I}^I \beta_{I,j} N_j \end{aligned} \quad (22)$$

2.2.2. O “Kernel” de Coalescência

O “kernel” de coalescência $\beta(v,u,t)$, representa a frequência de colisões entre as partículas de tamanho v e u , bem-sucedidas em formar uma partícula de tamanho $v+u$, e é crucial no modelo de balanço populacional (MBP). Em geral o “kernel” pode ser dividido em duas partes (Equação 23):

$$\beta(v,u,t) = \beta_0(t) \beta^*(v,u) \quad (23)$$

onde $\beta_0(t)$ é uma constante dependente do tempo e das condições do granulador e $\beta^*(v,u)$ mostra a dependência do “kernel” aos tamanhos dos grânulos aglomerando (LIU e LITSTER, 2002).

Devido à complexidade e ao conhecimento limitado das forças que atuam dentro do granulador, a descrição do “kernel” é proposta de maneira semi-empírica, como por exemplo, o “kernel” proposto por HOUNSLOW (1998) que é baseado na teoria cinética dos gases (Equação 24):

$$\beta_{i,j} = \beta_0(t) (u+v)^2 \sqrt{\frac{1}{u^3} + \frac{1}{v^3}} \quad (24)$$

onde u e v são os tamanhos das partículas colidentes, em μm , e $\beta_0(t)$ é uma constante de segunda ordem, que deve ser ajustada a valores experimentais. Por este “kernel” as colisões entre partículas grandes e pequenas são favorecidas, em detrimento das colisões entre grandes partículas.

A Tabela 1 apresenta exemplos dos diversos “kernels” encontrados na literatura. Observa-se que em todos os modelos de “kernel” propostos, existe a necessidade de ajuste aos valores experimentais, conduzindo ao conceito de modelos “caixa-cinza”, por também apresentarem características mecánísticas.

Tabela 1: Diversos kernels encontrados na literatura (HOUNSLOW et al., 2001; LIU e LISTER, 2002; CAMERON et al., 2005)

“Kernel”	Referência	Comentário
$\beta(t) = \beta_0(t)$	SMOLUCHOWSKI(1917)	Todas as colisões são equiprováveis.
$\beta = \beta_0 \frac{(u+v)^{E1}}{(uv)^{E2}}$	KAPUR (1972)	Colisões prováveis dependentes dos valores de E1 e E2.
$\beta = \beta_0 \frac{(u^{2/3} + v^{2/3})}{(1/u + 1/v)}$	SASTRY (1975)	
$\beta = \beta_0(u+v)$	GOLOVIN (1963)	Favorece as colisões entre partículas grandes.
$\beta = \beta_0 \frac{(u-v)^2}{(u+v)}$	GOLOVIN (1963)	
$\beta = \begin{cases} E, t < t_s \\ \beta_0(u+v), t > t_s \end{cases}$	ADETAYO et al. (1995)	E é uma constante e t é o tempo e t_s é um tempo de troca.
$\beta = \begin{cases} E, w < w_s^* \\ 0, w > w_s^* \end{cases}$	ADETAYO e ENNIS (1997)	E, E1, E2: constantes; $w = \frac{(u+v)^{E1}}{(uv)^{E2}}$; w^* : volume crítico do grânulo
$\beta = \beta_0 \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right)^{1/2} (u^{1/3} + v^{1/3})^2$	FRIEDLANDER (1977)	
$\beta = \beta_0 \left(\frac{1}{u^{1/3}} + \frac{1}{v^{1/3}} \right) (u^{1/3} + v^{1/3})$	FRIEDLANDER (1977)	
$\beta_{u,v} = \begin{cases} \beta_1 & \text{Coalescência tipo 1 e 2, sem deformação permanente;} \\ \beta_2 & \text{Coalescência tipo 2, com deformação permanente;} \\ 0 & \text{Rebote;} \end{cases}$	LIU e LITSTER (2002)	Utiliza propriedades físicas das partículas e do sistema para definir os tipos de colisões.
$\beta = \beta_0(t)(u+v)^2 \sqrt{\frac{1}{u^3} + \frac{1}{v^3}}$	HOUNSLOW (1998)	Favorece as colisões entre partículas pequenas e grandes.

Existe pouca informação sobre os métodos utilizados para a resolução do MBP e ajuste do valor do “kernel” (LIU e LITSTER, 2002; CRYER, 1999; CRYER e SCHERER, 2003). TAN et al. (2006a) utilizaram como critério de ajuste, o “kernel” que resultasse na menor soma dos quadrados dos desvios, QD, (Equação 25):

$$QD(\beta_0) = \sum_i \sum_z [N_i(t_z) - \hat{N}_i(t_z, \beta_0)]^2 \quad (25)$$

onde $QD(\beta_0)$ é a soma do quadrado dos desvios para um determinado β_0 , $N_i(t_z)$ é o número de partículas no intervalo i do tempo z e $\hat{N}_i(t_z, \beta_0)$ é o número de partículas no intervalo i , do tempo z , obtidas por simulação utilizando β_0 . Neste caso, o valor de β_0 é obtido como sendo independente do tempo, resultando em uma taxa líquida de aumento de tamanho de partículas.

2.3. Distribuição do Tamanho de Partículas e o Modelo de Balanço Populacional

Os pós, de uma maneira geral, não se apresentam com um tamanho fixo para todas as partículas, sendo por isso, comum representar uma massa de pó pela sua distribuição de tamanho. Existem diversas formas de se representar o tamanho das partículas, todas dependentes da forma como se avalia o tamanho destas. A forma mais comum é representar a distribuição de tamanho pela fração mássica. Por esta forma, a distribuição é dividida por diâmetros, e a distribuição é dada pela fração mássica de partículas dentro de cada intervalo de tamanho. Outra forma de representar a distribuição é por fração numérica, neste caso ao invés de se utilizar a fração mássica, utiliza-se a fração numérica (número de partículas dentro de cada intervalo dividido pelo número de partículas total). Uma outra forma de representar a distribuição do tamanho das partículas de pó é a distribuição por número, onde, neste caso, ao invés de se utilizar a fração numérica, utiliza-se o número de partículas presente em cada intervalo de

tamanho. Este, pode ainda ser descrito por distribuições acumuladas, nas quais tem-se a fração da unidade de distribuição (massa ou número) acumulada até um determinado tamanho de partícula.

A técnica de resolução do modelo de balanço populacional (MBP) por segregação calcula a frequência de colisões entre as partículas baseado no número de partículas disponível em cada intervalo, para cada tipo de colisão (Equações 15, 17, 19 e 20). Entretanto a estimativa do número de partículas e da distribuição do número de partículas em função do diâmetro não é trivial. Diversos autores (LIU e CAMERON, 2003; KUMAR e RAMKRISHNA, 1996a; MAHONEY, et al., 2002; HEINRICH, et al., 2005), utilizaram a distribuição por número apenas em simulações do MBP, a partir de soluções analíticas.

LIU e LITSTER (2002), ADETAYO et al. (1995) e ADETAYO e ENNIS (2000) utilizaram o MBP para simular o processo de granulação de fertilizantes, com os dados obtidos por ADETAYO et al. (1993), onde foi utilizada a distribuição de tamanho em função da fração mássica acumulada, apesar de o modelo utilizar o número de partículas (LIU e CAMERON, 2003; HEINRICH, et al. 2003; MAHONEY, et al., 2002; KUMAR e RAMKRISHNA, 1996a;), apresentando diversos desvios na distribuição obtida pelo modelo e a experimental. A utilização de fração mássica neste tipo de modelo pode acarretar grandes erros já que uma massa de partículas pequenas contém um número muito maior de partículas do que uma mesma massa de partículas grandes. Isto acarretaria um erro na estimativa da frequência de colisão (Equação 23), já que esta é proporcional ao número de partículas colidindo.

CRYER (1999), trabalhando com fertilizantes, utilizou uma distribuição acumulada de frequências, sem especificar se esta está em base numérica ou em base mássica, ou mesmo a forma de medição desta. Seus resultados com o modelo de balanço populacional apresentaram desvios principalmente na faixa de menor tamanho de partículas.

HOUNSLOW et al. (1988) utilizaram distribuições por número de partículas, simulando o princípio de Coulter (no qual tem-se o número de partículas dentro de cada intervalo de tamanho das partículas, baseado na alteração na resistência

elétrica causada pelas partículas em uma coluna de eletrólito), para comparação com os resultados obtidos pelo método de segregação.

HEINRICH et al. (2002), trabalhando com partículas de cal, utilizaram um medidor de partículas comercial, por análise de imagens, assumindo partículas esféricas, obtendo uma distribuição com base numérica. Seus resultados para aglomeração em meio contínuo, foram próximos aos obtidos experimentalmente. O número de partículas analisado não foi informado.

A transformação de fração mássica de partículas, de um dado diâmetro, para número de partículas deste diâmetro, pode ser feita considerando as partículas esféricas. Entretanto, a forma das partículas obtidas ao final do processo de granulação depende do processo utilizado e das condições operacionais. Assim a transformação acarreta um erro que dependerá da forma das partículas. TURCHIULI et al. (2005), trabalhando com partículas de zeína aglomeradas com maltodextrina, avaliaram a forma das partículas obtidas. Estes encontraram valores de circularidade média variando de 1,5, na matéria prima, para valores próximos de 4, com partículas mais alongadas, ao final do processo, se afastando drasticamente da condição de esferas.

Nota-se, também, que nenhum autor utilizou qualquer metodologia estatística para verificar a proximidade das distribuições obtidas por simulação e as distribuições experimentais, fazendo, em geral, uma avaliação apenas visual da proximidade das duas distribuições.

2.4. Caracterização de Partículas

Tamanho pode ser definido como “quantidade de espaço ocupado”, “volume ocupado”, ou simplesmente “volume”. Entretanto, poucas formas regulares, como a esfera e o cubo, conseguem ter o seu volume descrito com apenas uma coordenada, o que torna complexa a definição de tamanho para partículas irregulares, a partir de imagens bidimensionais (PONS, et. al. 1999; TAYLOR, 2002). Existem diversas formas de se medir o tamanho de partículas, cada uma com vantagens específicas dentro de cada aplicação.

A peneiragem e a difração a laser constituem os mais populares métodos de análise de tamanho de partículas. Apesar de popular, a peneiragem apresenta diversas fontes de problemas, como: erro nas aberturas das peneiras; influência da carga, que afeta a reprodutibilidade, além de poder não ser viável para materiais muito caros; tempo de peneiragem, que afeta os resultados, podendo ocasionar na quebra das partículas; e erros devido às propriedades do material, já que materiais coesivos podem causar erro nas medições e distribuições falsas, além disso, materiais irregulares, de tamanho semelhantes, podem se localizar em peneiras diferentes, dependendo de qual dimensão entrou em contato com as aberturas (LAITINEN et al., 2002). Além disso, o tamanho obtido pelas peneiras não fornece nenhuma outra informação sobre qualquer outra dimensão ou forma das partículas (WANG, 2006).

A difração laser apresenta diversas vantagens, como, fácil utilização e boa reprodutibilidade, apesar de demandar grande quantidade de material quando o método de partícula em ar é utilizado (LAITINEN et al., 2002). Porém, este método está limitado à disponibilidade de uso de um equipamento relativamente caro, o que dificulta a sua aplicação.

Devido à ampla disponibilidade de utilização de computadores e de “softwares” de análise de imagens, o uso de fotografias digitais pode ser utilizado para analisar tamanho e forma das partículas de maneira rápida e fácil (WANG, 2006). Este método apresenta a vantagem de ser considerado um método padrão, não consumir a amostra, necessitar de pequena quantidade de amostra e de que os resultados não dependem da forma das partículas analisadas. Contudo, necessita de cuidados com a amostragem, devido ao pequeno número de partículas analisado, e com o agrupamento de partículas durante o preparo da amostra (FAYED e OTTEN, 1997; ALLEN, 1997; IINOYA et al., 1991).

LAITINEN et al. (2002) compararam as distribuições de partículas obtidas com análise de imagens com as distribuições obtidas por peneiragem e por difração à laser, concluindo que imagens digitais obtidas da superfície de pós contêm todas as informações necessárias para análise da distribuição de tamanho de partículas.

A utilização de ferramentas de análise de imagens possibilita uma caracterização quantitativa das partículas analisadas, através dos fatores de forma. Dentre os diversos fatores de forma, destacam-se o arredondamento, Ar (Equação 26); a circularidade, C (Equação 26); o alongamento, Al (Equação 27); e a compacidade, R (Equação 28) (TURCHIULI et al., 2005):

$$Ar = \frac{1}{C} = \frac{4 \cdot \pi \cdot A_p}{P^2} \quad (26)$$

$$Al = \frac{E_{maior}}{E_{menor}} \quad (27)$$

$$R = \frac{d_{eq}}{E_{maior}} \quad (28)$$

onde P é o perímetro, A_p é a área, E_{maior} é o comprimento do maior eixo e E_{menor} é o comprimento do menor eixo, da partícula sendo analisada.

A circularidade e o arredondamento comparam a superfície do objeto com a do disco de mesmo perímetro, podendo as partículas ser classificadas conforme a Tabela 2 (TURCHIULI et al., 2005):

Tabela 2: Classificação das Partículas pela Circularidade

Valor da Circularidade	Classificação
< 1,25	Circular
1,25 < C < 2	Angular
> 2	Comprida

Quanto mais irregular for a partícula, ou mais alongada, maior o valor de C .

O alongamento (Al) mede a razão entre o maior e o menor eixo do objeto (Equação 27). Se o alongamento for igual a um, o objeto é circular ou quadrático, para valores maiores do que 1, o objeto se torna mais alongado.

A compacidade (R) (Equação 28) é, também, uma medida de quão circular é o objeto. Quando seu valor é igual a 1, o objeto é aproximadamente circular.

Um fator importante ao se analisar a distribuição de partículas por análise de imagens é a determinação do número mínimo de partículas a ser analisado (IINOYA et al., 1991; ALLEN, 1997). Não existe consenso sobre o número mínimo de partículas a ser analisado, que, segundo diversos autores, varia entre 100 (PONS, et al., 1999), 150 (TURCHIULI et al., 2005), chegando até a 500 partículas (FARIA, et al., 2003), para determinação do diâmetro médio.

De maneira a se determinar o número mínimo de partículas a ser analisado para determinação do diâmetro médio, observa-se a mudança destes valores em função do número de partículas analisado (Figura 5), até que estes tenham se estabilizado. Sendo o mesmo procedimento utilizado para diversos fatores de forma (PONS, et al., 1999; TURCHIULI et al., 2005; FARIA, et al., 2003).

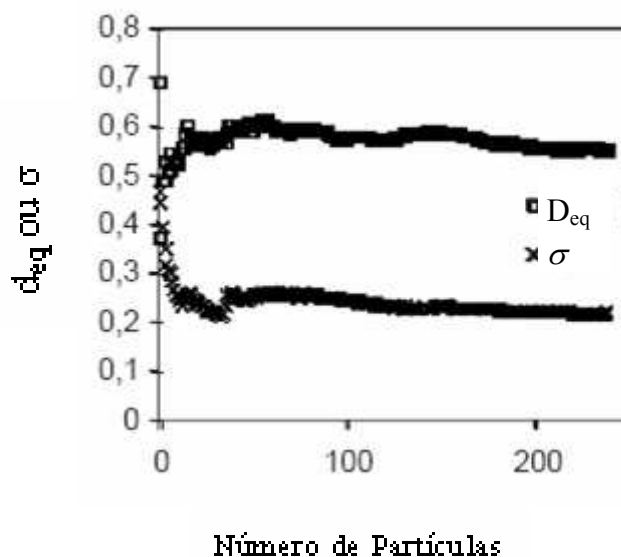


Figura 5: Variação do diâmetro médio e do desvio padrão com o aumento do número de partículas (TURCHIULI et al., 2005).

Entretanto, alguns autores apenas fixam o número de partículas a ser analisado, sem verificar a variação dos desvios, como WANG (2006), que utilizou 2000 partículas para determinação da distribuição de tamanho acumulada; e SHAH et al. (2006), que utilizaram 200 partículas para avaliar o diâmetro médio.

PAINE (1993) propôs uma metodologia para determinação do número mínimo de partículas (N_{crit}) a serem analisadas para determinação da distribuição de tamanho de partículas, baseada na distribuição acumulada (Equação 29), este valor é dado pela Equação 30:

$$F(v) = 0 \quad \text{Se } v < v_{(1)}$$

$$F(v) = \frac{p}{N} \quad \text{Se } v_{(p)} \leq v < v_{(p+1)} \quad (29)$$

$$F(v) = 1 \quad \text{Se } v \geq v_{(N)}$$

$$N_{crit} = \exp[1,71 \cdot \exp[0,5r] \cdot (GSD_r - 0,83)] \quad (30)$$

onde $F(v)$ é a função distribuição acumulada, p é o número da partículas de tamanho menor ou igual a v , N é o número total de partículas, r refere-se à base dos intervalos da distribuição, sendo igual a 1, para média numérica, igual a 2, para diâmetro equivalente em área e igual a 3, para diâmetro equivalente em volume; GSD é o desvio-padrão geométrico, dado pela Equação 31:

$$GSD_r = \left(\frac{d_{r,84}}{d_{r,16}} \right)^{1/2} \quad (31)$$

onde $d_{r,84}$ é o diâmetro, em base r , no qual se tem 84% das partículas da distribuição e $d_{r,16}$ é o diâmetro onde se tem 16% das partículas da distribuição.

A metodologia proposta por PAINE (1993) refere-se apenas à distribuição log-normal. Em vista disto, VIGNEAU et al. (2000) propuseram a utilização do teste estatístico de Kolmogorov-Smirnov, para verificar se duas distribuições acumuladas são iguais, a partir da análise de imagens. Por se tratar de um método não paramétrico, este independe da forma da distribuição, servindo para a distribuição log-normal, e para qualquer outro tipo de distribuição. Por esta

metodologia, pode-se calcular um intervalo de confiança para a distribuição (Equação 32), baseada no número de partículas analisadas, N_{an} :

$$\begin{aligned} UL(v) &= \min(1, F(v) + \Delta_{\alpha, N_{an}}) \\ LL(v) &= \max(0, F(v) - \Delta_{\alpha, N_{an}}) \end{aligned} \quad (32)$$

onde $UL(v)$ é o limite superior, $LL(v)$ é o limite inferior, $F(v)$ é o valor na função no tamanho v , N_{an} é o número de partículas analisadas e $\Delta_{\alpha, N_{an}}$ é a largura do intervalo de confiança, dada pela Equação 33:

$$\Delta_{\alpha, N_{an}} = \sqrt{-\frac{2}{2N_{an}} \ln\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (33)$$

onde α é o nível de significância do teste.

Tanto a metodologia proposta por PAINE (1993), quanto a metodologia proposta por VIGNEAU et al. (2000), trabalham com a distribuição acumulada de partículas, que é uma função contínua do tamanho das partículas. Entretanto, o modelo de balanço populacional trabalha com as partículas separadas por intervalos de tamanho, o que tornam estas metodologias pouco aplicáveis. Nota-se ainda, que o número mínimo de partículas varia também em função da propriedade a se determinar como: diâmetro médio, número de partículas por grama de material, etc.

Além da distribuição de tamanho, a forma das partículas desempenha um papel essencial em vários aspectos da tecnologia de partículas, por afetar, entre outras coisas, o escoamento de pós, as características de meios porosos e a superfície de contato das partículas. Durante o processo de granulação a morfologia das partículas afeta as características fluidodinâmicas do sistema, a transferência de calor, as considerações utilizadas nos modelos matemáticos e as características sensoriais do produto acabado (ALLEN, 1997; PONS, et al. 1999). O conhecimento de como a forma das partículas se altera ao longo do processo

de granulação ajuda na elaboração de mecanismos para as diversas alterações que ocorrem no sistema.

TURCHIULI et al. (2005) usaram partículas de zeína como sistema, trabalhando com valores médios dos fatores de forma alongamento, circularidade e compacidade, ao longo do processo de granulação em leito fluidizado. Estes não conseguiram relacionar estes fatores com as propriedades de produto acabado: molhabilidade, rigidez (“friability”) e escoabilidade. Em seu processo de granulação, houve um aumento na circularidade e uma diminuição na compacidade, ao longo do tempo, mostrando que as partículas ficaram menos esféricas.

DACANAL (2005), trabalhando com aglomeração de suco de acerola em pó, apresentou diversas micrografias das partículas, em diversos diâmetros, de onde se pode observar a forma irregular destas, entretanto, não avaliou quantitativamente a forma de suas partículas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria-Prima e amostragem

Foi utilizada como matéria-prima, suco de goiaba em pó, obtida por secagem em “spray drier”, fornecida por uma indústria local. A matéria-prima veio embalada em sacos de polietileno.

As amostras foram coletadas segundo a metodologia da AOAC (1995), para leite em pó, de maneira a evitar variações em função da amostragem. Uma sonda era inserida a partir da superfície do pó, em cada saco, e coletava-se o pó em diversas alturas, em diversos pontos da superfície. Toda a massa coletada era então misturada, de onde então 18 amostras de cerca de 260 g cada (4,68 kg no total), eram retiradas e colocadas em sacos de polietileno.

3.2. Granulação

A cinética de granulação foi determinada para os tempos 0, 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, com três repetições. O material foi granulado em um leito fluidizado não convencional (Figura 6).

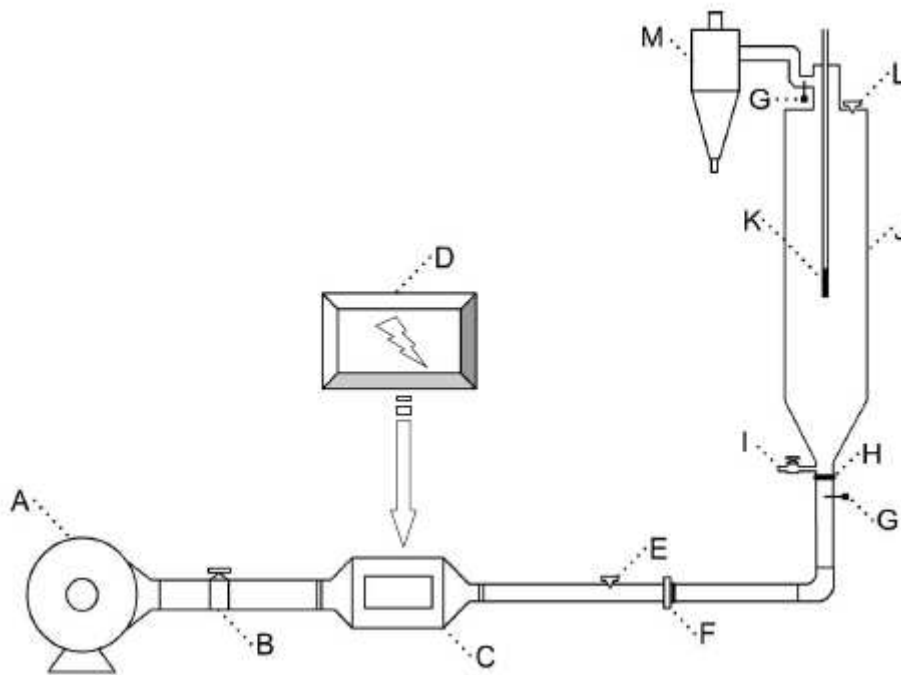


Figura 6: Esquema do equipamento utilizado. A – Ventilador; B – Válvula gaveta; C – Conjunto de Resistências; D – Controlador PID; E – Desvio do ar; F – Placa de orifício; G – Termopar; H – Placa distribuidora de ar; I – Coletor de amostras; J – Câmara de acrílico (leito); K – Bico aspersor; L – Alimentação do leito; M – Ciclone.

Observa-se na Figura 6, que a câmara de acrílico apresenta uma base cônica. Tal base favorece um escoamento preferencial pelo centro do leito, à semelhança de um leito de jorro. Esta característica do leito proporciona uma diminuição no número de partículas elutriadas durante o processo de granulação.

A operação do leito fluidizado seguiu o seguinte procedimento (DACANAL, 2005):

1. *Estabilização do equipamento:* Com o leito vazio, fixavam-se as condições de operação de vazão do ar de entrada, temperatura, vazão de ar no bico aspersor e vazão de água no bico aspersor. O equipamento então era deixado operando vazio, por cerca de 1 hora para atingir a estabilização destes valores, sofrendo pequenos ajustes quando necessário.
2. *Alimentação:* Após a estabilização, a vazão de líquido era suspensa, abria-se o desvio do ar (Figura 6, E) e a matéria-prima era adicionada (0,250 kg),

sendo então novamente fechado o desvio do ar. A matéria-prima permanecia no sistema, sem adição de líquido, por cerca de 5 minutos para estabilização da temperatura da massa de pó. Durante este período eram corrigidos os valores da vazão do ar de entrada e temperatura do ar de entrada.

3. *Operação do equipamento:* Estabilizada a temperatura na massa de pó, iniciava-se a contagem de tempo de granulação a partir do início de aspersão de água;
4. *Retirada da amostra:* Depois de atingido o tempo final de granulação, a vazão de líquido era suspensa e toda a massa de pó retirada do leito e embalada em sacos de polietileno para análise posterior.

A Tabela 3 apresenta os dados de operação do equipamento. Os valores de temperatura do ar, altura do bico de aspersão, vazão de ar no bico aspersor e umidade relativo do leito foram obtidos do trabalho de DACANAL (2006). A velocidade do ar de fluidização foi escolhida como sendo 1,78 vezes a velocidade mínima de fluidização (0,14 m/s), que foi determinada experimentalmente. Essa velocidade permitiu uma boa fluidização do meio, com rendimento de processo médio de 91,5%, superior aos 76% obtido por DACANAL (2005) para suco de acerola em pó, e próximo ao ótimo (94%) obtido por HYUN AH KANG e MYUNG GON SHIN (2004), para leite em pó.

Tabela 3: Parâmetros operacionais do granulador

Parâmetro	Valor
Altura do Bico de Aspersão (cm)	60
Massa de Amostra (kg)	0,25
Temperatura do ar (°C)	80
Umidade Relativa no Leito (%)	18
Vazão de ar no bico aspersor (cm ³ / min)	11,5
Velocidade do ar de fluidização (m/ s)	0,25

Em cada tempo, três amostras de 10 mg eram utilizadas para determinação da distribuição inicial, por fotografia digital. Ao final do processo, três amostras de 10 mg eram utilizadas para determinação da distribuição final, naquele tempo.

3.3. Aquisição e Edição de Imagem

As amostras foram misturadas dentro do próprio saco de polietileno, e manipuladas próximas a uma placa de petri com sílica, de maneira a minimizar o efeito da umidade do ar nas amostras. Cerca de 10 mg de amostra eram pesados em balança analítica, sobre uma placa de petri de 9,15 cm de diâmetro interno. As placas eram fechadas e agitadas de maneira a se espalhar o pó na superfície.

Para obtenção das fotos das amostras, foi utilizada uma câmera digital KODAK, EasyShare DX4530, acoplada a um estereomicroscópio da marca Carl Zeiss Jena, modelo CITOVAL 2 . O aumento utilizado foi de 24 vezes, o que permitiu obter com boa precisão, imagens de partículas de até 7 μm de diâmetro. As fotos foram tiradas girando a placa em sentido horário, em forma de espiral, de fora para dentro. Também foi tirada a foto de uma lâmina de calibração.

Cada foto foi editada no programa “Serif Photoshop”, utilizando ajustes de 10% de brilho e 80 % de contraste. A seguir as fotos eram passadas para a escala de cinza, feito o negativo e em seguida realizado o “threshold”, de maneira a torná-las binárias. As fotos eram então analisadas no programa “Image Tool”, que calcula a área de cada partícula na foto, desconsiderando-se as partículas em contato com as bordas. O programa foi calibrado, em micrômetros, a partir da foto da lâmina de calibração.

O programa “Image Tool” trabalha com imagens binárias. Os pixels de cor branca recebem o valor de 255, enquanto que os pixels de cor preta recebem o valor de 0. Ao detectar uma série contínua de pixels pretos, envolvidos por pixels brancos, o programa separa este objeto, e pode-se proceder a análise de área e forma. O operador deve estabelecer uma distância mínima, em pixels, de separação entre os objetos.

Foi utilizada uma distância de 5 pixels de separação. Vale ressaltar que caso as partículas não estejam bem espalhadas na fotografia, essa distância

mínima pode ser fonte de erros, causando um aumento no número de partículas grandes, por detectar duas ou mais partículas como sendo uma única.

De maneira a se ter mais informações sobre as alterações morfológicas ocorridas nas partículas, foi feita também a análise das partículas da matéria-prima e do produto granulado, por microscopia eletrônica de varredura.

3.4. Determinação da distribuição e do número de partículas por grama de material

As partículas foram classificadas segundo o diâmetro equivalente baseado na área projetada (d_{eq}) (Equação 34):

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{4 \cdot A_p}{\pi}} \quad (34)$$

onde A_p é a área da partícula, calculada pelo programa Image Tool.

Os diâmetros de partículas de cada intervalo foram separados de maneira a obedecer a Equação 35:

$$\frac{d_{eq_{i+1}}}{d_{eq_i}} = 2^{\sqrt{3}} \quad (35)$$

onde i é o intervalo de tamanho. A separação dos diâmetros segue a mesma proposta utilizada para a solução do modelo de balanço populacional proposta por HOUNSLOW (1988).

Para o cálculo do número de partículas por grama de material, calculou-se o número de partículas do intervalo i , por área fotografada da placa, $N_{i, \text{área}}$ (Equação 36):

$$N_{i,\text{área}} = \frac{\sum_{J=1}^{NF} N_{iJ}}{\sum_{J=1}^{NF} Af_J} \quad (36)$$

onde N_{iJ} é o número de partículas do intervalo i na foto J , Af_J é a área da placa na foto J e NF é o número total de fotos.

O número total de partículas do intervalo i por grama de material, n_i , é dado pela Equação 37:

$$n_i = \frac{A_T}{m_T} \cdot N_{i,\text{área}} \quad (37)$$

onde A_T é a área total da placa e m_T é a massa total de amostra presente na placa.

O número total de partículas por grama de material, n_T , é dado pela Equação 38:

$$n_T = \sum_{i=1}^I n_i \quad (38)$$

onde I é o número intervalos de partículas. Foram considerados 18 intervalos.

Define-se a distribuição percentual ou freqüência, f_i , como sendo a relação do número de partículas no intervalo i , por grama de material, com o número total de partículas por grama, podendo ser calculada pela Equação 39:

$$f_i = \frac{n_i}{n_T} \cdot 100 \quad (39)$$

Foi avaliado também o diâmetro médio das partículas, DM (Equação 40):

$$DM = \sum_{i=1}^l \frac{n_i \cdot d_{eq(i)}}{n_T} \quad (40)$$

onde $d_{eq(i)}$ é o diâmetro equivalente das partículas no intervalo i .

3.5. Avaliação do Número Mínimo de Partículas (NMP)

De maneira a se avaliar o NMP necessário para determinação da distribuição percentual de partículas (f_i), distribuição acumulada de partículas ($F(x)$) e do número de partículas por grama de material (n_i), trabalhou-se com a matéria prima e o produto obtido após 20 minutos de granulação.

Para a avaliação do NMP para distribuição percentual, o desvio-relativo, $D\%$ (Equação 41), de cada intervalo foi calculado, aumentando o número de partículas analisado. Quando o aumento no número de partículas analisado ocasionasse uma variação máxima do desvio-relativo de 10%, tem-se esse valor como o da distribuição esperada. As distribuições obtidas nos diversos valores de partículas analisados, foram comparadas com a distribuição esperada pelo teste de Qui-Quadrado.

$$D\%_i = \frac{|f_{i,j+1} - f_{i,j}|}{f_{i,j}} \cdot 100 \quad (41)$$

Para avaliação do NMP pela distribuição acumulada (Equação 29), utilizou-se a metodologia de PAINÉ (1993), descrita no item 2.4 (Equações 30 e 31), com r igual a 2, já que o diâmetro equivalente utilizado é baseado na área do círculo. Também foi avaliada a metodologia proposta por VIGNEAU et al. (2000), na qual utiliza-se o teste de Kolmogorov_Smirnov de uma amostra. Para tanto, calcula-se a largura dos limites (Equação 33), com nível de significância de 5%, e os limites superiores (UL) e inferiores (LL) (Equação 32). A distribuição acumulada obtida

pela análise de 500 partículas deve estar dentro da região delimitada pelas limites superior e inferior.

$$F(v) = 0 \quad \text{Se } v < v_{(1)}$$

$$F(v) = \frac{p}{N} \quad \text{Se } v_{(p)} \leq v < v_{(p+1)} \quad (29)$$

$$F(v) = 1 \quad \text{Se } v \geq v_{(N)}$$

$$N_{crit} = \exp[1,71 \cdot \exp[0,5r] \cdot (GSD_r - 0,83)] \quad (30)$$

$$GSD_r = \left(\frac{d_{r,84}}{d_{r,16}} \right)^{1/2} \quad (31)$$

$$UL(v) = \min(1, F(v) + \Delta_{\alpha, N_{an}})$$

$$LL(v) = \max(0, F(v) - \Delta_{\alpha, N_{an}}) \quad (32)$$

$$\Delta_{\alpha, N} = \sqrt{-\frac{2}{2N_{an}} \ln\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (33)$$

O NMP para determinação de n_T foi determinado a partir de um delineamento inteiramente casualizado (DIC). Em 3 placas (3 repetições), avaliou-se como n_i varia com o número de partículas analisado (tratamentos). As fotos foram avaliadas de maneira aleatória, sendo somado o número de partículas em cada foto até que atingisse o valor de cada tratamento. Foi feita a análise de variância e em caso de diferença significativa entre os tratamentos, procedeu-se o teste de Tukey. O coeficiente de variação (CV) foi utilizado para avaliar a homogeneidade das repetições (Equação 42) e a precisão do experimento (Equação 43):

$$CV(\%) = \frac{s(\bar{m})}{\bar{m}} \cdot 100 \quad (42)$$

$$CV(\%) = \frac{\sqrt{QM Res}}{\hat{m}} \cdot 100 \quad (43)$$

onde $s(\bar{m})$ é o desvio-padrão, \bar{m} é a média dos tratamentos, QMRes é o quadrado médio do resíduo (Equação 44) e \hat{m} é a média geral do experimento.

$$QM Res = \left\{ \left[\sum_{x=1}^X \sum_{t=1}^{TT} (n_{T,x,TT} - \hat{m})^2 \right] - \left[\sum_{x=1}^X \sum_{t=1}^{TT} (\bar{m}_T - \hat{m})^2 \right] \right\} \cdot \frac{1}{TT(X-1)} \quad (44)$$

Na Equação 44, TT é o número de tratamentos e X é o número de repetições.

Determinado o NMP para o número de partículas por grama de material (n_i) e para a distribuição, o maior valor determinado foi utilizado em todos os tempos de granulação, para as duas análises.

3.6. Análise de Forma

Para a avaliação dos fatores de forma, determinou-se o número de partículas a serem analisadas. Foi avaliada a variação do desvio-relativo (Equação 41) de maneira semelhante ao item 3.5. Quando o aumento no número de partículas analisado ocasionasse uma variação máxima do desvio-relativo de 10%, para o fator sendo avaliado e para o seu desvio-padrão, tem-se esse valor como o valor esperado. Foram avaliados os fatores: arredondamento, alongamento, compacidade e comprimento do menor eixo.

3.7. Metodologia de Análise Estatística

3.7.1. Teste de Qui-Quadrado

O teste de Qui-Quadrado é utilizado para comparar a discrepância entre duas freqüências, uma observada e outra esperada.

A estatística do teste é dada por (Equação 45):

$$\chi^2_{calc} = \sum_{i=1}^k \frac{(f_{oi} - f_{ei})^2}{f_{ei}} \quad (45)$$

onde χ^2_{calc} é o qui-quadrado calculado, f_{oi} é a frequência de partículas observada no intervalo i e f_{ei} é a frequência de partículas esperada no intervalo i .

O valor de χ^2_{calc} é comparado ao valor tabelado, com $I-1$ graus de liberdade, onde I é o número de intervalos de tamanho presente na distribuição sendo avaliada, e caso seja maior, tem-se que existe diferença entre as distribuições, ao nível de significância do teste.

3.7.2. Teste de Tukey

O Teste de Tukey é utilizado para comparar grupos de médias. Este se baseia na diferença mínima significativa (Δ), dada por (Equação 46):

$$\Delta = q \sqrt{\frac{QM Res}{X}} \quad (46)$$

onde q é o valor tabelado da amplitude total estudentizada, função do nível de significância do teste, número de níveis do fator em estudo e número de graus de liberdade do resíduo da análise de variância; $QMRes$ é o quadrado médio do resíduo (Equação 44), obtido na análise de variância; e X é o número de repetições.

Caso a diferença entre as médias seja maior do que Δ , conclui-se que existe diferença significativa entre as médias, ao nível de significância do teste.

3.8. O Programa

Para resolução do modelo de balanço populacional (MBP, foi escolhido o método de segregação proposto por HOUNSLOW et al. (1988), descrito na seção 2.1.1. A resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias(EDO's) (Equação 22) foi feita utilizando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem, com passo de um minuto, já que observou-se que passos superiores e/ou métodos de Runge-Kutta de ordens inferiores resultavam em um grande aumento dos desvios entre os dados simulados e os dados reais.

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_1}{dt} &= -N_1 \sum_{j=1}^I \beta_{i,j} N_j \\
 \frac{dN_2}{dt} &= \frac{1}{2} \beta_{1,1} N_1^2 - N_2 \sum_{j=1}^1 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_2 \sum_{j=2}^I \beta_{i,j} N_j \\
 &\vdots \\
 \frac{dN_I}{dt} &= N_{I-1} \sum_{j=1}^{I-2} 2^{j-I+1} \beta_{I-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{I-1,I-1} N_{I-1}^2 - N_I \sum_{j=1}^{I-1} 2^{j-I} \beta_{I,j} N_j - N_I \sum_{j=I}^I \beta_{i,j} N_j
 \end{aligned} \tag{22}$$

Pelo método de Runge-Kutta (RK) de 4ª ordem para resolução de sistemas de EDO's , tem-se que, dado um sistema compostos das funções y_1, y_2, \dots, y_I , tal que (Equação 47):

$$\frac{dy_i}{dt} = f(t, y_1, y_2, \dots, y_I) \tag{47}$$

onde t é o tempo. O valor de y_i no tempo $z+1$ é dado pelas Equações de 48 a 52 (CHAPRA e CANALE, 1990):

$$y_{i,z+1} = y_{i,z} + \left[\frac{1}{6} (K_{i,1} + 2K_{i,2} + 2K_{i,3} + K_{i,4}) \right] h \tag{48}$$

onde

$$K_{i,1} = f(t_z, y_{i,z}, y_{i+1,z}, \dots, y_{I,z}) \quad (49)$$

$$K_{i,2} = f\left(t_z + \frac{h}{2}, y_{i,z} + \frac{hK_{i,1}}{2}, y_{i+1} + \frac{hK_{i+1,1}}{2}, \dots, y_I + \frac{hK_{I,1}}{2}\right) \quad (50)$$

$$K_{i,3} = f\left(t_z + \frac{h}{2}, y_{i,z} + \frac{hK_{i,2}}{2}, y_{i+1} + \frac{hK_{i+1,2}}{2}, \dots, y_I + \frac{hK_{I,2}}{2}\right) \quad (51)$$

$$K_{i,4} = f(t_z + h, y_{i,z} + hK_{i,3}, y_{i+1} + hK_{i+1,3}, \dots, y_I + hK_{I,3}) \quad (52)$$

Para o sistema utilizado (Equação 22), tem-se que y é igual a N , o número de partículas, I é o número de intervalos de tamanho, i é o intervalo de tamanho analisado, e t é o tempo.

O ajuste do valor de β_0 foi feito utilizando a metodologia proposta por TAN et al. (2006a), na qual se escolhe o β_0 que resulta na menor soma dos quadrados dos desvios, QD, (Equação 25):

$$QD(\beta_0) = \sum_i \sum_z [N_i(t_z) - \hat{N}_i(t_z, \beta_0)]^2 \quad (25)$$

onde $QD(\beta_0)$ é a soma do quadrado dos desvios para um determinado β_0 , $N_i(t_z)$ é o número de partículas no intervalo i do tempo z e $\hat{N}_i(t_z, \beta_0)$ é o número de partículas no intervalo i , do tempo z , obtidas por simulação utilizando β_0 . Neste caso, o valor de β_0 é obtido como sendo independente do tempo, resultando em uma taxa líquida de aumento de tamanho de partículas.

A elaboração do algoritmo para resolução do MBP foi feita no programa SCILAB 4.0.

O programa pode ser resumido, em linhas gerais, da seguinte forma:

1. *Dados de inicialização*: Os seguintes dados devem ser fornecidos ao programa: dados experimentais da cinética de granulação, em todos os tempos, o número de intervalos de tamanho utilizado, os valores dos diâmetros equivalentes de cada intervalo de tamanho, a faixa de varredura dos valores de β_0 , com a respectiva taxa de aumento nos valores de β_0 , o passo de tempo utilizado, o tempo final de granulação e os intervalos de tempos utilizados na medição dos valores experimentais da cinética de granulação.
2. *Cálculo do valor de $QD(\beta_0)$* : Para cada valor de β_0 , o programa calcula o respectivo valor para QD, pela resolução do sistema de EDO's (Equação 22), pelo método de RK de 4ª ordem (Equações 48 a 52), para cada intervalo de tamanho, para cada tempo de granulação.
3. *Dados de saída do programa*: O programa libera os seguintes dados: o menor valor de $QD(\beta_0)$ encontrado e o respectivo valor de β_0 , as distribuições obtidas para cada valor de β_0 e todos os valores de QD obtidos.

A Figura 7 mostra um esquema da estrutura básica do programa.

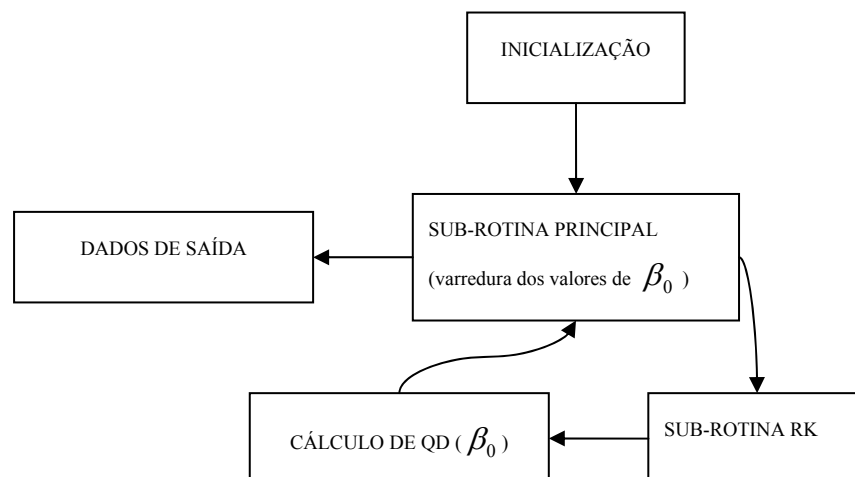


Figura 7: Estrutura básica do programa desenvolvido.

3.9. Simulações Realizadas

A fim de se verificar qual “kernel” explica melhor a granulação de suco de goiaba em pó em leito fluidizado, nas condições descritas no item 3.2, foram avaliados os kernels presentes na Tabela 4:

Tabela 4: Diversos tipos de “kernel” testados

Número do “Kernel”	“Kernel”	Referência	Comentário
1	$\beta(t) = \beta_0(t)$	SMOLUCHOWSKI (1917)	Todas as colisões são equiprováveis.
2	$\beta = \beta_0 \frac{(u+v)^{E1}}{(uv)^{E2}}$	KAPUR (1972)	Colisões prováveis dependentes dos valores de E1 e E2.
3	$\beta = \beta_0 \frac{(u^{2/3} + v^{2/3})}{(1/u + 1/v)}$	SASTRY (1975)	Favorece a colisão entre partículas pequenas.
4	$\beta = \beta_0 u - v $	Proposta deste trabalho	Favorece as colisões de maior gradiente de tamanho.
5	$\beta = \beta_0 \frac{(u-v)^2}{(u+v)}$	GOLOVIN (1963)	Favorece as condições entre partículas pequenas e grandes.
6	$\beta = \beta_0 \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v}\right)^{1/2} (u^{1/3} + v^{1/3})^2$	FRIEDLANDER (1977)	Favorece as colisões entre partículas pequenas.
7	$\beta = \beta_0 \left(\frac{1}{u^{1/3}} + \frac{1}{v^{1/3}}\right) (u^{1/3} + v^{1/3})$	FRIEDLANDER (1977)	Favorece as colisões entre partículas pequenas.
8	$\beta_{i,j} = \beta_0(t) (l_i + l_j)^2 \sqrt{\frac{1}{l_i^3} + \frac{1}{l_j^3}}$	HOUNSLOW (1998)	Favorece as colisões entre partículas pequenas e grandes.

Não foram avaliados os kernels, presentes na Tabela 1, propostos por: ADETAYO et al. (1995), já que não se avaliará a variação de β_0 com o tempo; proposto por ADETAYO e ENNIS (1997), por não se verificar um volume crítico do grânulo; e o proposto por LIU e LITSTER (2002), já que depende propriedades físicas dos grânulos, que não foram determinadas.

A fim de se determinar quais kernels possibilitaram o melhor ajuste, foi utilizado a valor de QD(β_0) (Equação 25) mínimo obtido para cada “kernel”, além da utilização do teste de Qui-Quadrado (item 3.7.1), para comparação das distribuições obtidas por simulação e as obtidas no experimento. Foi avaliado também, em cada tempo de granulação, o número total de partículas obtidas por simulação em comparação ao obtido no experimento.

Todos os testes começaram com um chute inicial para β_0 de $1,0 \cdot 10^{-7}$. Inicialmente, foi percorrida uma faixa ampla de valor de β_0 , com menor precisão. Sendo detectada a região onde apresentasse menor desvio, o programa era executado novamente, mas percorrendo uma faixa menor de valores de β_0 , com maior precisão. Para o “kernel” proposto por KAPUR (1972), os valores de E1 foram analisados na faixa de 0 a 5, e os valores de E2, analisados na faixa de 0 a 3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de Imagens e Avaliação do NMP

A Figura 8 mostra um exemplo de fotografia obtida na análise de partículas com tempo de 20 minutos de granulação, assim como os diversos procedimentos efetuados para ser analisada.

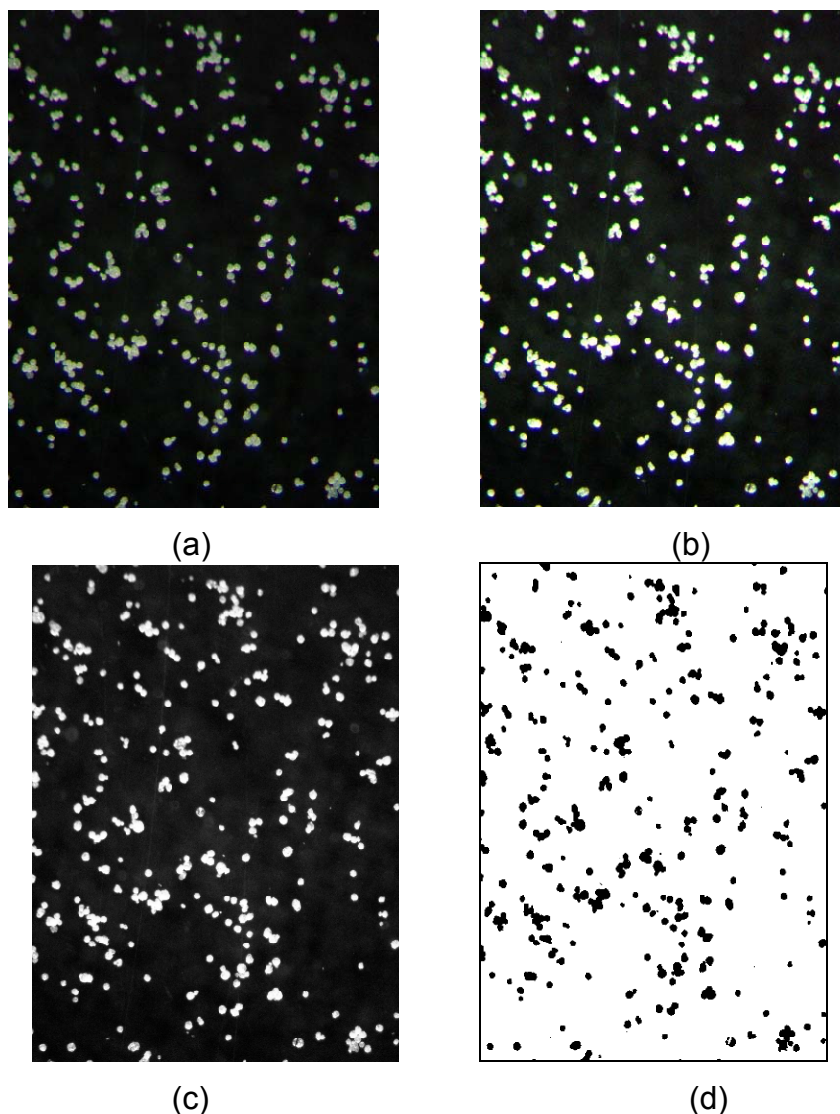


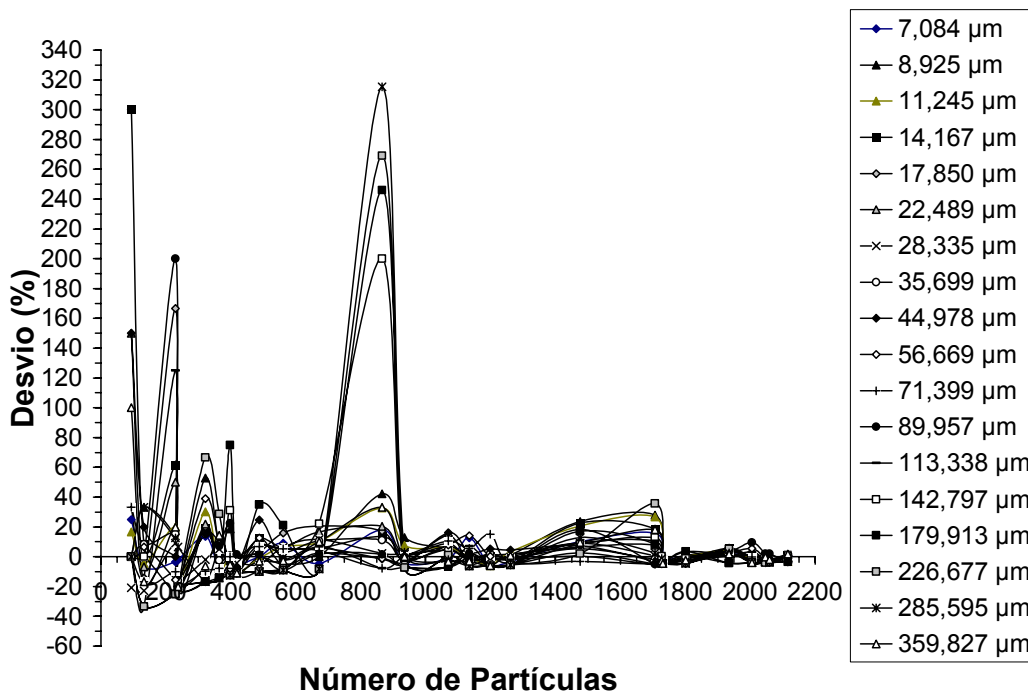
Figura 8: As diversas etapas na edição das fotos. Imagem fotografada (a), brilho e contraste (b), escala de cinza (c), negative e “threshold” (d).

A partir do cálculo dos diâmetros equivalentes de cada partícula, classificou-se as partículas em intervalos de diâmetro, segundo a Equação 35,

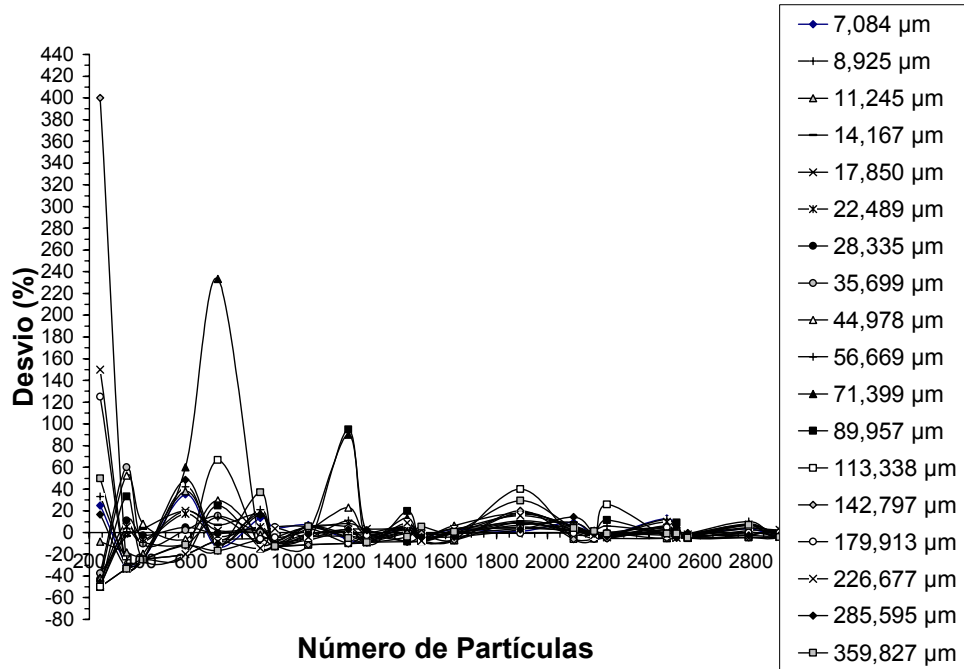
considerando um diâmetro mínimo de 7,084 μm e um diâmetro máximo de 359,827 μm , resultando em um número total de 18 intervalos.

Utilizando a Equação 39, foram calculadas as distribuições percentuais em função do número de fotos analisadas, ou seja, em função do número de partículas medidas.

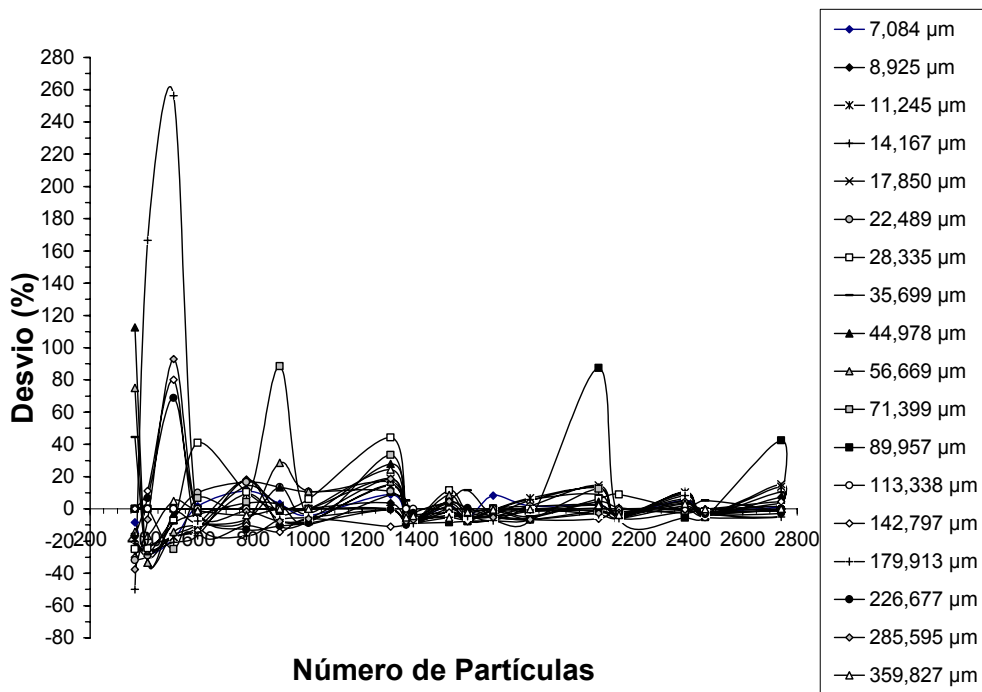
As Figuras 9 e 10 mostram a variação dos desvios-relativos nas freqüências em cada intervalo, com o aumento do número de partículas analisadas, nas 3 repetições, para a matéria-prima e para o produto com 20 minutos de granulação, respectivamente.



(a)

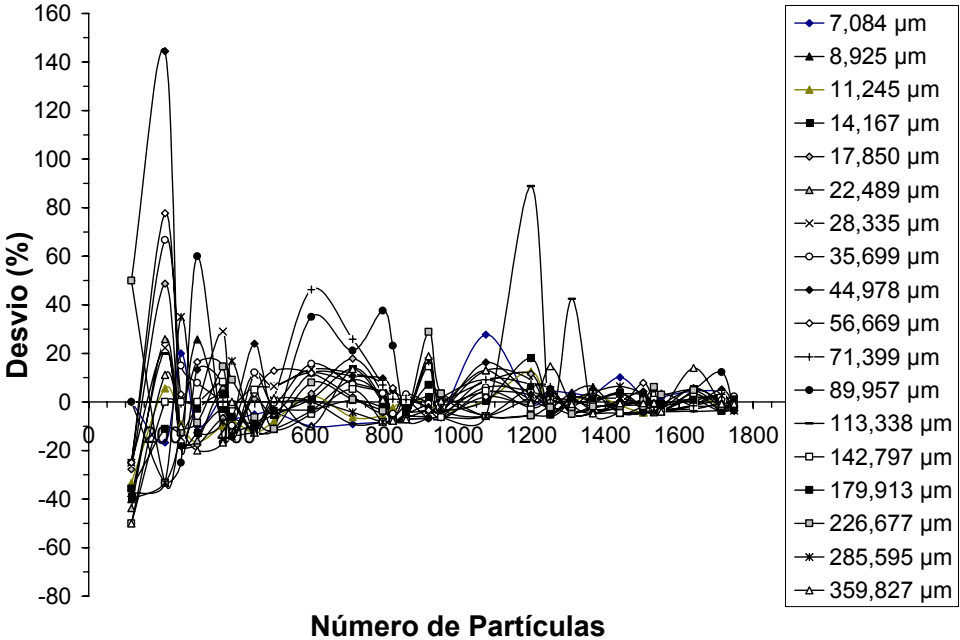


(b)

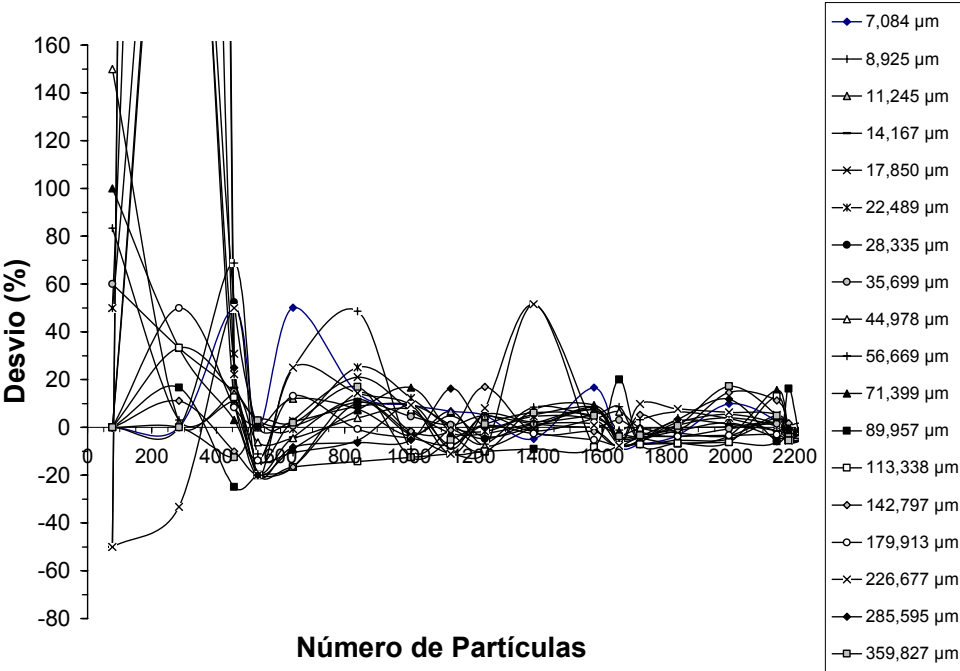


(c)

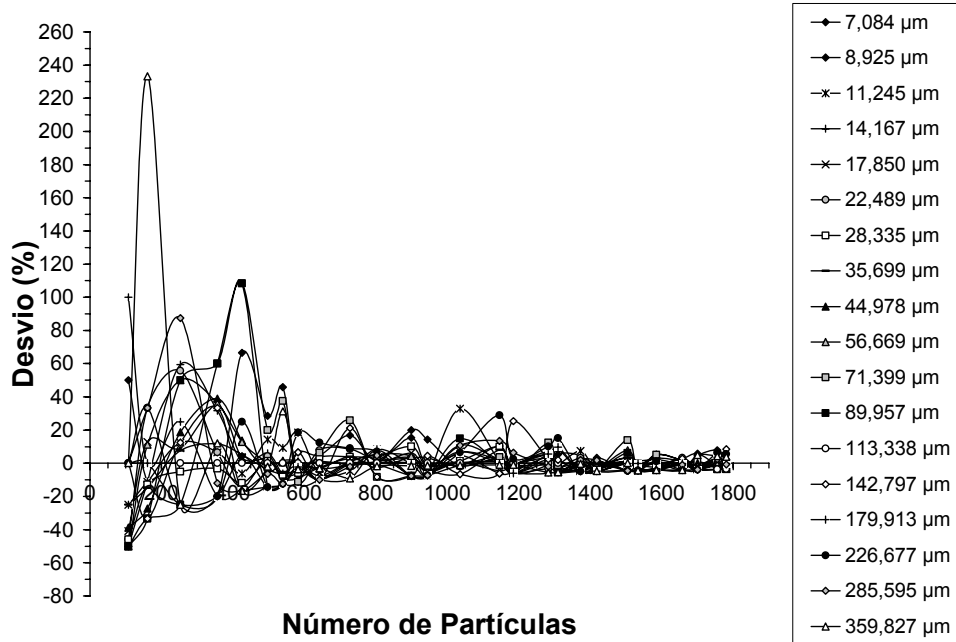
Figura 9: Variação do desvio-relativo para a frequência, com o aumento do número de partículas, em cada intervalo, para a matéria-prima, nas 3 repetições (a, b e c).



(a)



(b)



(c)

Figura 10: Variação do desvio-relativo para a frequência, com o aumento do número de partículas, em cada intervalo, para o produto com 20 minutos de granulação, para as 3 repetições (a, b e c).

Observa-se que os intervalos menores que 14 μm , para a matéria-prima, e maiores que 226 μm , para a matéria-prima e para o produto granulado, em geral, apresentaram os maiores desvios. Para o produto granulado, os intervalos menores que 28 μm , também apresentaram grandes desvios. Estes intervalos, cada um, possuem no máximo 3% das partículas presentes, mas chegam juntos, a corresponder por 17% da distribuição.

As Figuras 11 e 12 mostram a variação dos desvios-relativos do número total de partículas por grama de material analisado (n_T) com o aumento do número de partículas, para a matéria-prima e para o produto com 20 minutos de granulação.

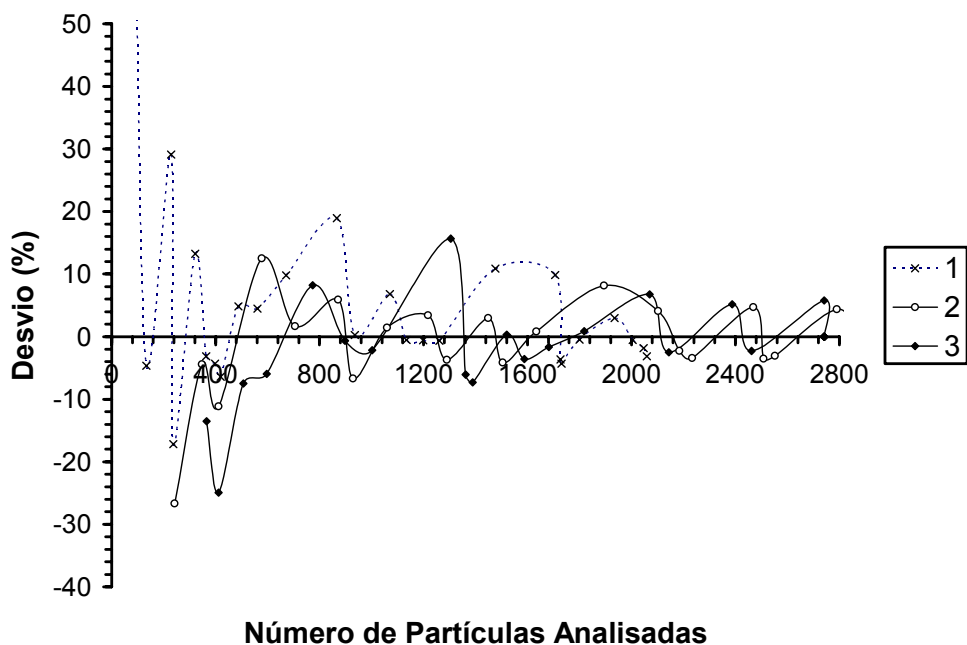


Figura 11: Variação do desvio-relativo de n_T , com o aumento do número de partículas, para a matéria-prima (3 repetições).

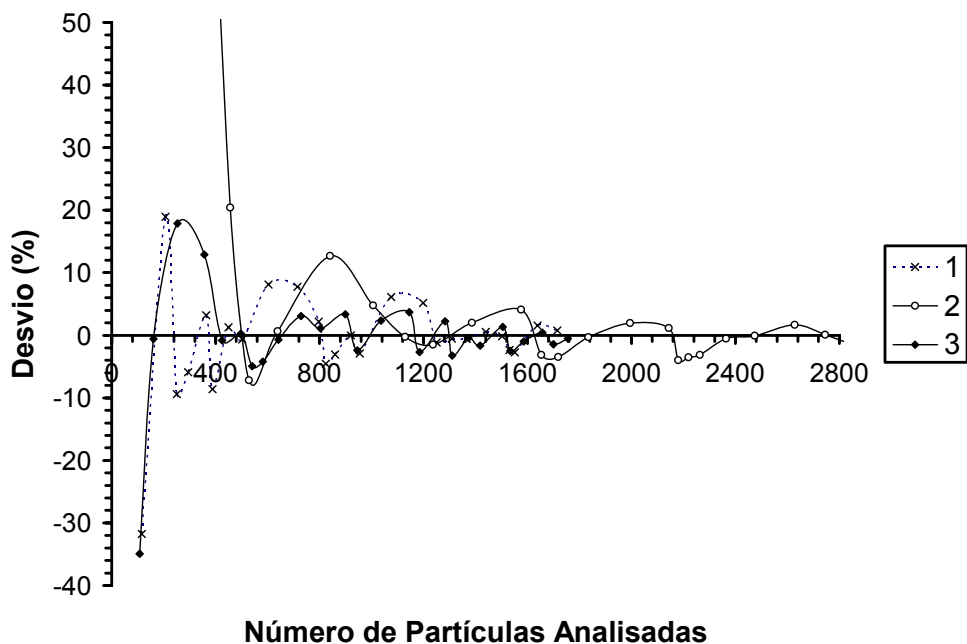


Figura 12: Variação do desvio-relativo de n_T , com o aumento do número de partículas, para o produto com 20 minutos de granulação (3 repetições).

Observa-se que para a matéria-prima, tanto para n_T , quanto para as distribuições percentuais, os desvios decrescem na medida que se aumenta o número de partículas analisadas e a partir de 1600 partículas os desvios são menores que 10%, atingindo um mínimo a partir de 2000 partículas. Já para o produto granulado, a partir de 1000 partículas os desvios são menores que 10%, ocorrendo os menores desvios a partir de 1800 partículas. Assim, o valor de 2100 partículas foi considerado adequado para a matéria-prima, na determinação da frequência esperada e para a determinação do número mínimo de partículas a serem analisadas na determinação de n_T no Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). Para o produto granulado o valor de 1800 partículas foi utilizado. Esses números representam a obtenção de aproximadamente 30 fotografias, para cada placa considerada. Essa diferença nos valores pode ter ocorrido devido à melhor dispersão das partículas do produto, além deste possuir uma distribuição mais estreita, o que também contribuiu para diminuir o número de partículas a serem analisadas. Nota-se, também, que esses valores foram muito superiores ao valor de 150 partículas, obtido por TURCHIULI et al. (2005), para partículas de zeína; e ao valor de 100 partículas, obtidos por PONS et al. (1999), para cristais de açúcar. Isto demonstra uma possível dependência do número mínimo de partículas a serem analisadas com as características do material a ser analisado e do operador, sendo necessária a sua determinação para cada caso em estudo.

4.1.1. Número mínimo de partículas para a determinação da distribuição percentual.

Foi utilizado o teste estatístico de Qui-Quadrado, para verificar a partir de qual ponto não existe diferença significativa entre as distribuições observadas, aumentando o número de partículas analisadas, e a distribuição esperada, obtida pela análise de 2100 partículas para a matéria-prima e 1800 partículas para o produto granulado. A Tabela 5 mostra os dados do teste de Qui-Quadrado para uma amostra de 50 partículas da matéria-prima.

Tabela 5: Teste de Qui-Quadrado para a matéria-prima, com 50 partículas.

Deq	Distribuição Observada	Distribuição Esperada	Frequência da Dist. Observada (fo)	Frequência da Dist. Esperada (fe)	$\frac{(fo - fe)^2}{fe}$
7,084	0	22	0,000	1,046	1,046
8,925	0	26	0,000	1,236	1,236
11,245	0	23	0,000	1,093	1,093
14,167	0	32	0,000	1,521	1,521
17,850	1	56	2,000	2,662	0,164
22,489	3	75	6,000	3,565	1,664
28,335	1	137	2,000	6,511	3,126
35,699	3	214	6,000	10,171	1,711
44,978	4	289	8,000	13,736	2,395
56,669	5	305	10,000	14,496	1,395
71,399	7	284	14,000	13,498	0,019
89,957	16	210	32,000	9,981	48,576
113,338	4	155	8,000	7,367	0,054
142,797	2	121	4,000	5,751	0,533
179,913	0	71	0,000	3,375	3,375
226,677	3	53	6,000	2,519	4,810
285,595	1	17	2,000	0,808	1,759
359,827	0	11	0,000	0,523	0,523
Total	50	2101	100,000	100,000	75,141
D _{médio}			66,884	61,920	
Qui-Calculado			75,141		
Qui-Tabelado (17)5%			8,672		

Pode-se observar na Tabela 5 que quando o número total de partículas analisadas é de 50, o Qui-Quadrado calculado foi maior do que o Qui-Quadrado tabelado, ou seja, existe diferença significativa entre a distribuição observada e a esperada, ao nível de 5% de significância. O teste foi repetido aumentando consecutivamente em 50 o número de partículas para a determinação da distribuição observada. O mesmo foi feito para o produto com 20 minutos de granulação. As Figuras 13 e 14 mostram os gráficos da variação do Qui-Quadrado calculado da distribuição percentual de partículas em função do número total de partículas considerado, para a matéria-prima e para o produto granulado, respectivamente.

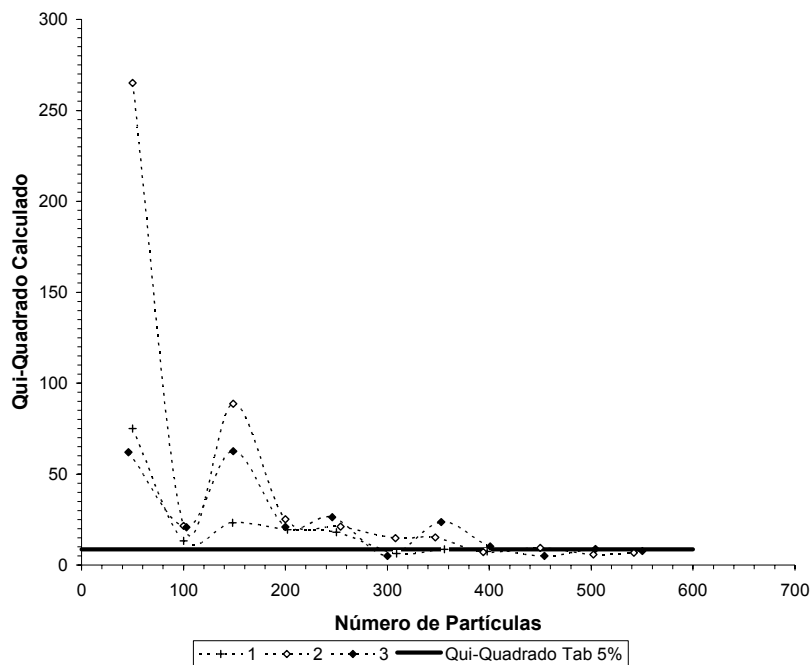


Figura 13: Variação do Qui-Quadrado calculado com o aumento do número de partículas analisadas, para partículas da matéria-prima, em 3 repetições.

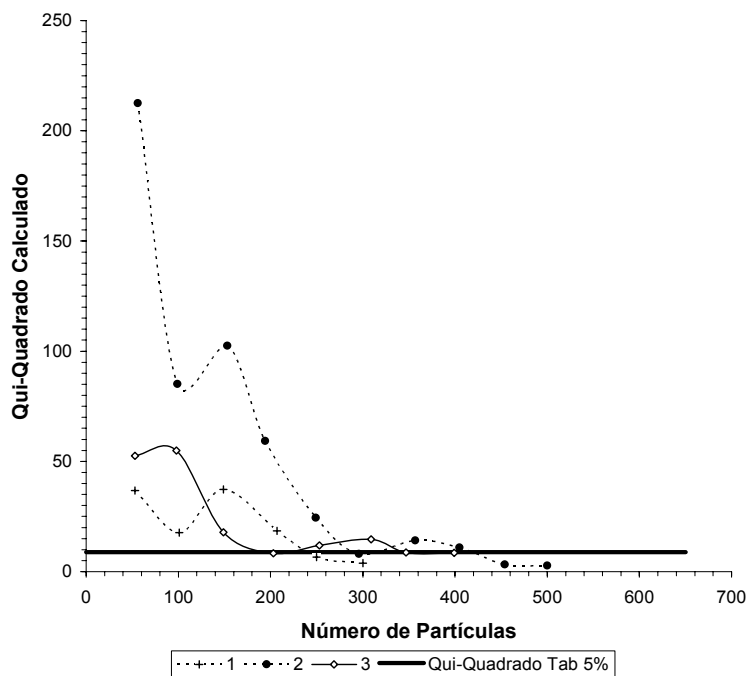


Figura 14: Variação do Qui-Quadrado calculado com o aumento do número de partículas analisadas, para partículas do produto granulado, em 3 repetições.

Considerou-se que, quando o valor de Qui-Quadrado calculado fosse menor do que o valor de Qui-Quadrado tabelado, por 2 aumentos consecutivos no número de partículas analisados, esse seria o valor considerado como o número mínimo de partículas a serem analisadas para determinação da distribuição de partículas.

A Figura 15 mostra os valores mínimos encontrados.

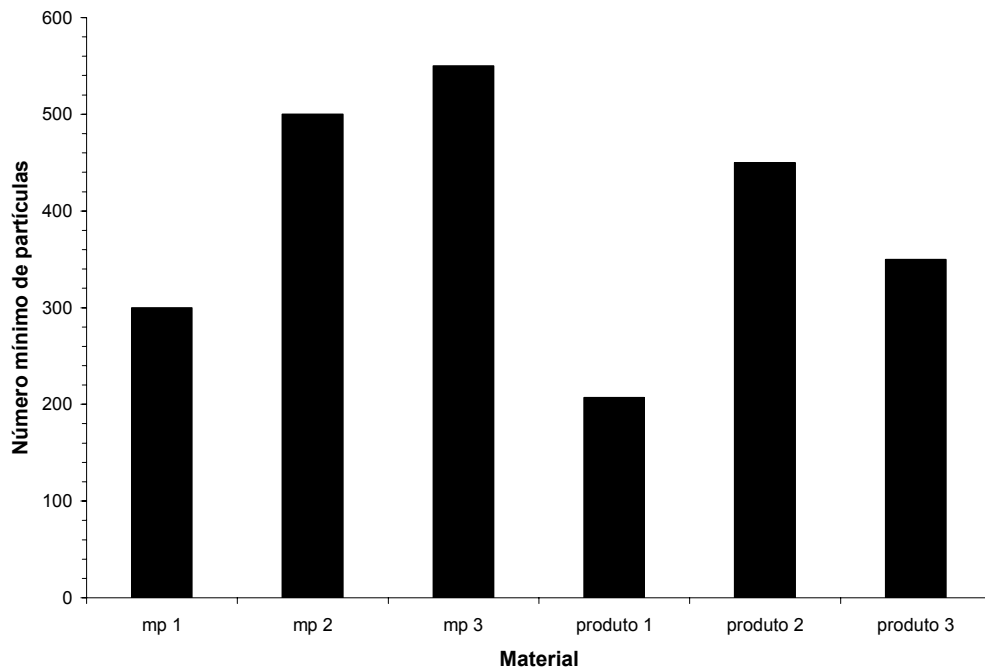


Figura 15: Número mínimo de partículas por repetição.

Pode-se observar que houve uma grande variação no número mínimo de partículas, com mínimo de 200 partículas, a um máximo de 550. Por segurança utilizou-se o maior valor. Conclui-se que, pelo teste de Qui-Quadrado, deve-se analisar um mínimo de 550 partículas para o cálculo da distribuição de freqüências, o que representa uma diminuição de 76% no número de partículas analisadas para a matéria-prima, e de 72% para o produto acabado. Observa-se que a matéria-prima apresentou o maior valor de número mínimo de partículas, possivelmente devido a uma maior dispersão do tamanho das partículas.

Analisando as Figuras 9 e 10, observa-se que raramente três desvios relativos consecutivos são positivos ou são negativos, havendo sempre uma alternância entre desvios relativos positivos e negativos. Possivelmente, a partir de 550 partículas, duas variações na porcentagem de partículas de um determinado intervalo, fazem com que o valor volte sempre para um valor próximo ao valor obtido na distribuição esperada. Isso poderia explicar tamanha redução no número de partículas a serem analisadas.

4.1.2. Número mínimo de partículas para a determinação da distribuição acumulada.

A metodologia de Qui-Quadrado, avaliada no item 4.1.1, foi comparada com as metodologias descritas na literatura para a distribuição acumulada. Foi utilizada a metodologia proposta por PAINE (1993) e o teste estatístico de Kolmogorov-Smirnov (KS), para uma amostra (VIGNEAU et al., 2000). Foi utilizado um nível de significância de 5%.

A Figura 16 mostra os valores de N_{crit} para a metodologia proposta por PAINE (1993), calculados pelas equações 30 e 31.

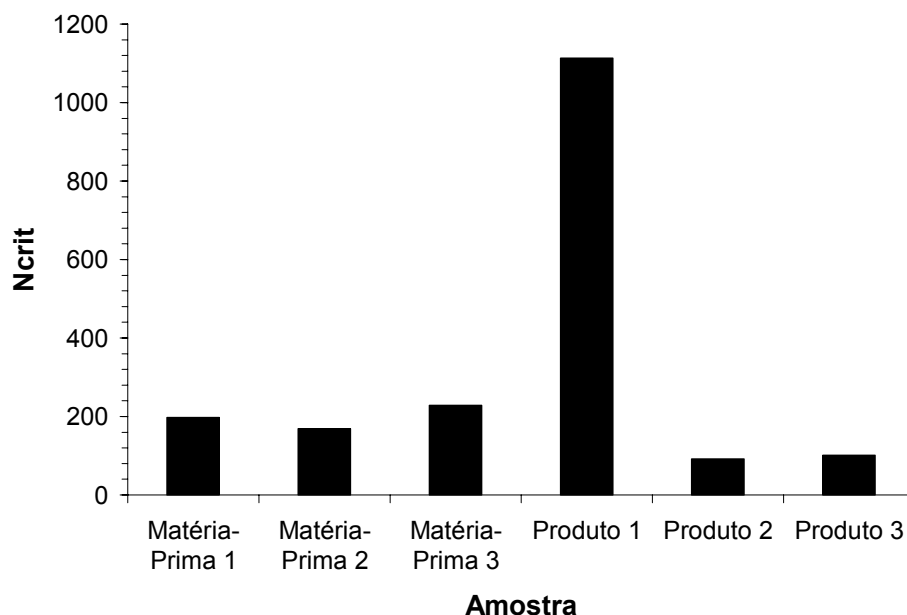


Figura 16: N_{crit} para as diversas amostras

Observa-se, na Figura 16, que o maior valor para N_{crit} foi obtido para o produto 1, sendo um valor muito alto (1113 partículas). Com exceção da amostra 1 do produto granulado, as amostras de matéria-prima obtiveram maiores valores para N_{crit} do que o produto granulado. Observa-se que por esta metodologia, pequenas diferenças entre as distribuições resultam em valores de N_{crit} muito diferentes, já que as amostras de produto foram colhidas de uma mesma população. Vale ressaltar que, o número de 1113 partículas seria o escolhido por esta metodologia para análise, por ser mais conservador, número este mais de 2 vezes superior ao obtido pelo teste de Qui-Quadrado. Neste caso, comparando-se essa metodologia com o Teste de Qui-Quadrado, optou-se pelo teste de Qui-Quadrado, por apresentar um menor número de partículas e uma menor diferença entre as amostras.

As Figuras 17 a 19 mostram as distribuições obtidas pelo teste KS, para a matéria-prima nas diversas repetições. O mesmo tem-se, nas Figuras 20 a 22, para o produto granulado.

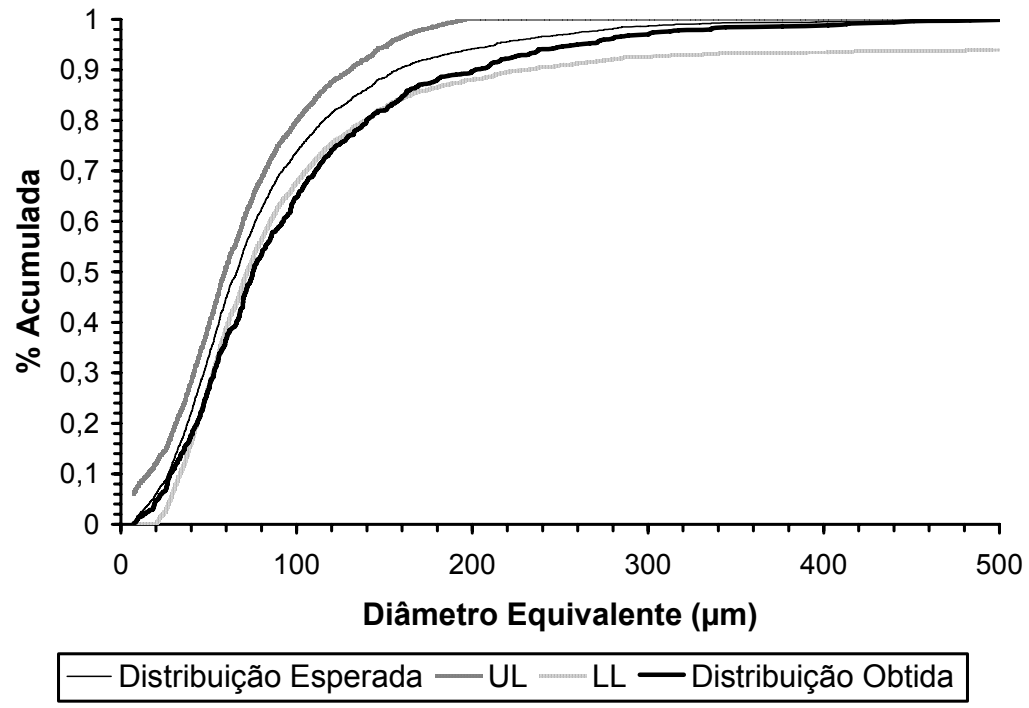


Figura 17: Teste KS para a matéria-prima, repetição 1

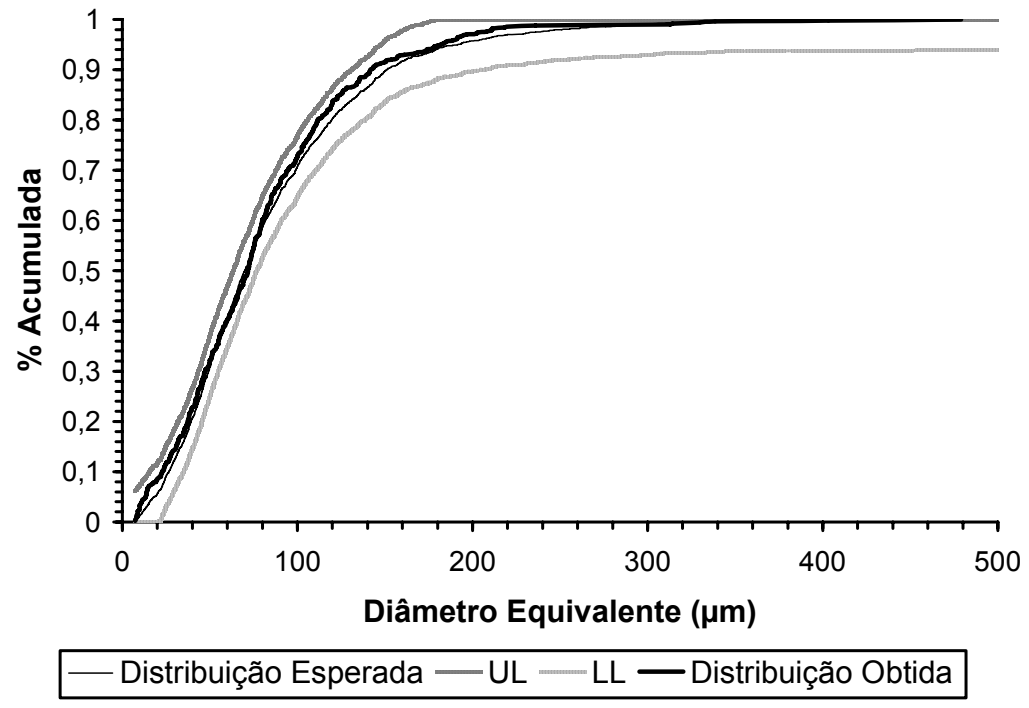


Figura 18: Teste KS para a matéria-prima, repetição 2

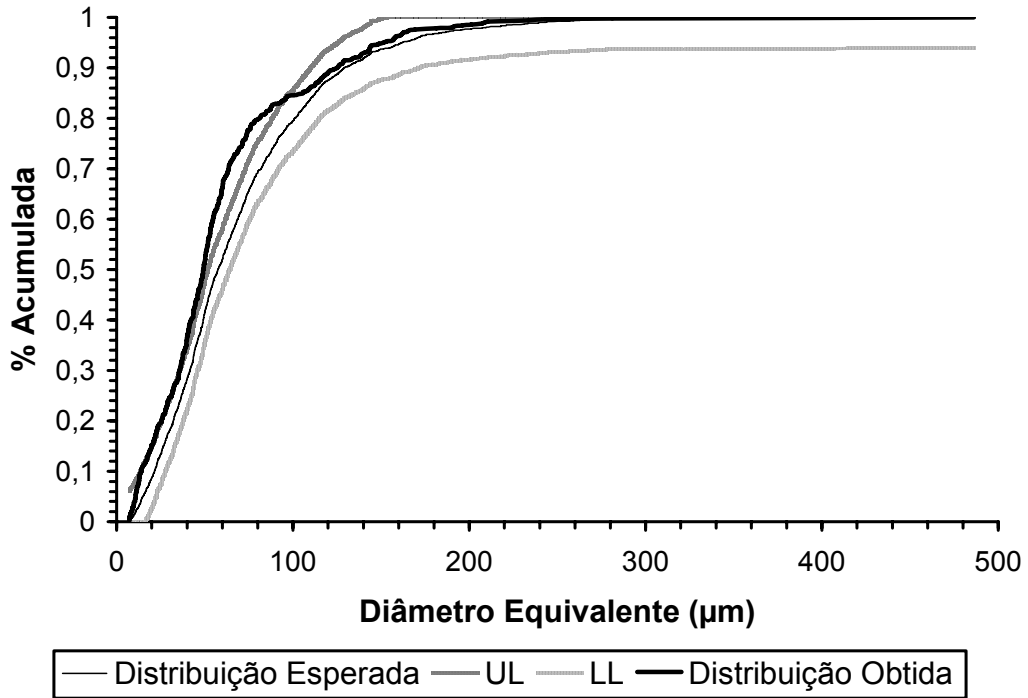


Figura 19: Teste KS para a matéria-prima, repetição 3

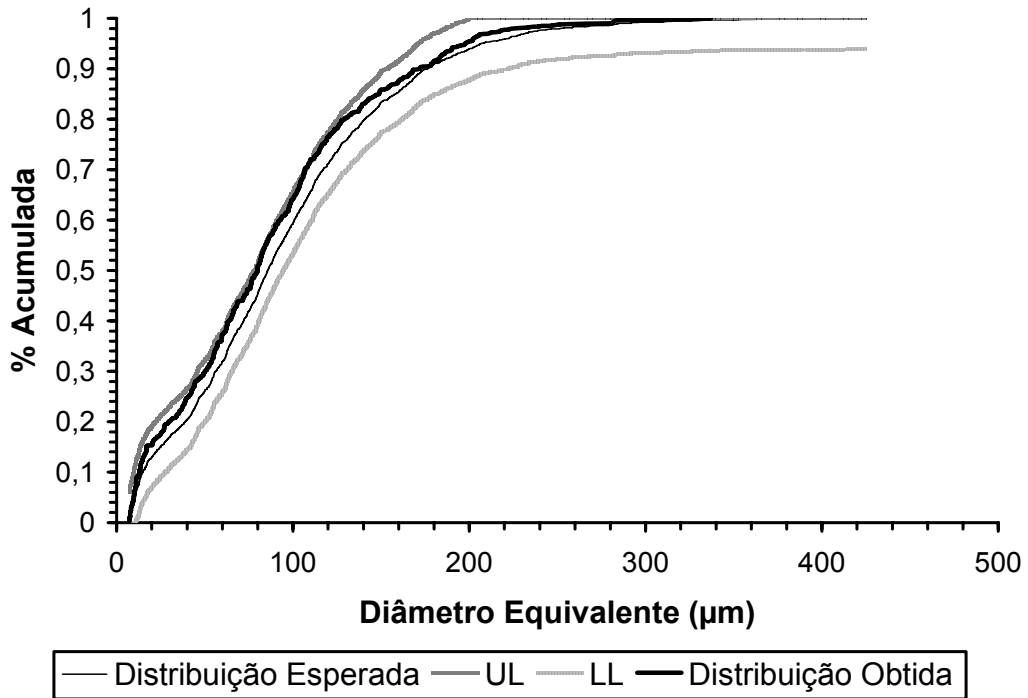


Figura 20: Teste KS para o produto, repetição 1

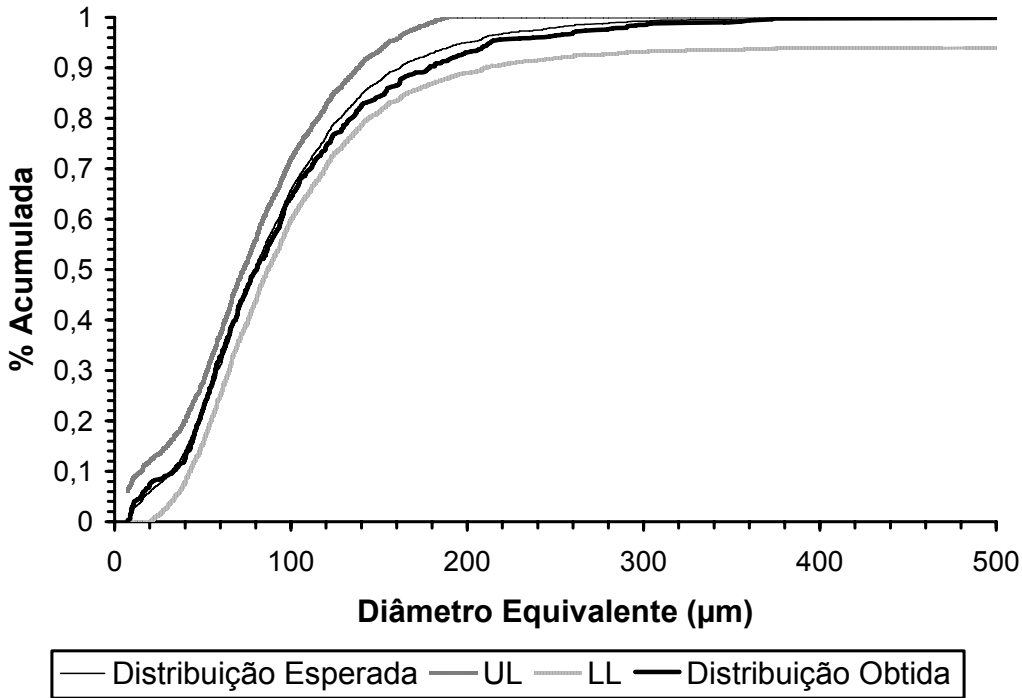


Figura 21: Teste KS para o produto, repetição 2

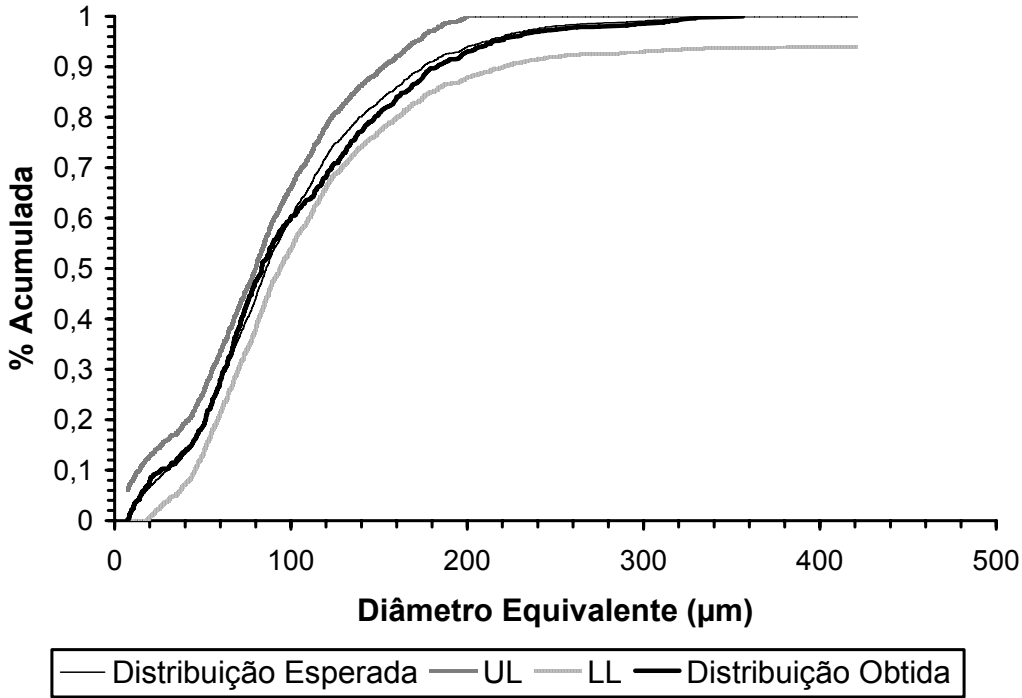


Figura 22: Teste KS para o produto, repetição 3

Observa-se nas Figuras 17 a 22, que as distribuições obtidas para a matéria-prima, repetições 1 e 3, apresentaram diferença significativa das distribuições esperadas, o que indica que a análise de 500 partículas não seria suficiente para determinação da distribuição acumulada. Isso torna evidente que a determinação *a priori* de um número de partículas não é válida, sendo necessária a determinação experimental para a matéria-prima, no caso de granulação, já que esta se mostrou ser o fator limitante, tanto para o teste de Qui-Quadrado quanto para o teste KS. Vários fatores podem interferir no número mínimo de partículas a serem analisadas para determinação da distribuição de tamanho, como, por exemplo, a homogeneidade da amostra, dispersão das partículas durante a análise e características do operador da análise. VIGNEAU et al. (2000), mostrou que existe diferença entre as amostras obtidas por um operador treinado e um não treinado, sendo necessária a determinação do número mínimo de partículas, para cada experimento em questão.

4.1.3. Número mínimo de partículas para determinação do número de partículas por unidade de massa do material

Para avaliação do número mínimo de partículas a serem analisadas para determinação do número de partículas por unidade de massa do material, n_T , foram utilizados diversos delineamentos inteiramente casualizados (DIC). As Tabelas 6 e 7 mostram o quadro de tabulação dos dados de n_T e a ANOVA para o DIC, tendo como tratamentos a análise de 100, 600, 1100, 1600 e 2100 partículas, para a matéria-prima.

Tabela 6: Quadro de tabulação dos dados n_T , para a matéria-prima, para os tratamentos com 100, 600, 1100, 1600 e 2100 partículas.

Tratamentos	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	GERAL
	100	600	1100	1600	2100	
Repetição						
1	1545306	2996508	2343432	2798683	2505774	
2	1530448	2951932	3257030	3468449	3905985	
3	1501571	3475482	3201408	3921580	3618864	
TOTAIS (partículas/grama)	4577325	9423921	8801871	10188711	10030623	43022451
Média (partículas/ grama)	1525775 (b)	3141307 (a)	2933957 (a)	3396237 (a)	3343541 (a)	2868163
Desvio-Padrão (partículas/grama)	22239	290261	512165	564920	739594	
CV(%)	1	9	17	17	22	

Tabela 7: ANOVA para os tratamentos com 100, 600, 1100, 1600 e 2100 partículas, para a matéria-prima

FV	GL	SQ	QM	F _{calc}	F _{5%(4,10)}
Tratamentos	4	7,157E+12	1,789E+12	7,375	3,48
Resíduo	10	2,426E+12	2,426E+11		
TOTAL	14	9,584E+12			
CV(%)	17				
R ²	0,747				

Pela Análise de Variância, como o F_{calc} é maior do que o $F_{\text{tab}(5\%,4,10)}$ tem-se que existe diferença significativa entre os tratamentos, ao nível de 5% de significância pelo teste F. Observa-se um CV de 17%, indicando uma precisão média do teste, e um coeficiente de correlação, R^2 , mediano, de 0,747, indicando que 74,7% das variações encontradas devem-se aos tratamentos. Para comparar as médias, procedeu-se o Teste de Tukey, cujos resultados foram tais que, na Tabela 6, as médias seguidas pela mesma letra (a e b) não diferem entre si ao nível de 5% de significância.

Como, pelo primeiro DIC, a análise de 100 partículas apresentou diferença significativa e a análise de 600 não apresentou, procedeu-se a investigação do intervalo entre 100 e 600 partículas. Um DIC, avaliando 300, 900, 1500 e 2100 partículas, foi realizado, cujo quadro de tabulação de dados de n_T e a ANOVA são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Quadro de tabulação dos dados de n_T para os tratamentos com 300, 900, 1500 e 2100 partículas, para a matéria-prima.

Tratamentos	T1 300	T2 900	T3 1500	T4 2100	GERAL
Repetição					
1	2981649	2961837	2625622	2505774	
2	3031178	3320923	3440364	3905985	
3	3051737	3736226	3693185	3618864	
TOTAIS (partículas/grama)	9064564	10018986	9759172	10030623	38873345
Média (partículas/ grama)	3021521	3339662	3253057	3343541	3239445
Desvio-Padrão (partículas/grama)	36028	387534	557885	739594	
CV(%)	1	12	17	22	

Tabela 9: ANOVA para os tratamentos com 300, 900, 1500 e 2100 partículas, para a matéria-prima.

FV	GL	SQ	QM	F _{calc}	F5%(3,8)
Tratamentos	3	2,057E+11	6,86E+10	0,272	4,07
Resíduo	8	2,019E+12	2,52E+11		
TOTAL	11	2,225E+12			
CV(%)	16				
R ²	0,092				

Pela Tabela 9, como F_{calc} é menor do que o F_{tab} , não existe diferença significativa entre os tratamentos ao nível de 5% de significância pelo teste F. Observa-se na Tabela 9 um CV de 16 %, indicando uma precisão média para o teste e um R^2 de 0,092, muito baixo, indicando que apenas 9,2% das variações encontradas em n_T , deve-se aos tratamentos. Conclui-se que, para a matéria-prima, o NMP para determinação de n_T é 300.

Para o produto granulado foi feito um DIC, tendo como tratamentos a análise de 100, 525, 950, 1375 e 1800 partículas, para determinação de n_T , para o produto granulado. As Tabelas 10 e 11 mostram o quadro de tabulação dos dados e a ANOVA, respectivamente, para o produto granulado.

Tabela 10: Quadro de tabulação dos dados para os tratamentos com 100, 525, 950, 1375 e 1800 partículas, para o produto granulado.

Tratamentos	T1	T2	T3	T4	T5	GERAL
	100	525	950	1375	1800	
Repetição						
1	1592612	1829138	1880386	2066416	1963986	
2	1233753	2226571	2377778	2246510	2379614	
3	1576213	1622572	2086164	1945681	1990134	
TOTAIS (partículas/grama)	4402577	5678281	6344327	6258607	6333734	29017526
Média (partículas/ grama)	1467526 (b)	1892760 (ab)	2114776 (a)	2086202 (ab)	2111245 (a)	1934502
Desvio-Padrão (partículas/grama)	202619	306984	249928	151387	232783	
CV(%)	14	16	12	7	11	

Tabela 11: ANOVA para os tratamentos com 100, 525, 950, 1375 e 1800 partículas, para o produto granulado.

FV	GL	SQ	QM	F _{calc}	F5%(4,10)
Tratamentos	4	9,197E+11	2,299E+11	4,182	3,48
Resíduo	10	5,497E+11	5,497E+10		
TOTAL	14	1,469E+12			
CV(%)	12				
R ²	0,626				

Pela Análise de Variância, como F_{calc} é um pouco maior do que o F_{tab} , tem-se que existe uma pequena diferença significativa entre os tratamentos, ao nível de 5% de significância pelo teste F. Observa-se um CV de 12%, indicando uma boa precisão do teste e um coeficiente de correlação, R^2 , baixo, de 0,626, indicando que apenas 62,6% das variações encontradas devem-se aos tratamentos, daí a pequena diferença significativa entre os tratamentos. Para comparar as médias, procedeu-se o Teste de Tukey, de onde se observa, na Tabela 10, que as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% de significância.

Como, pelo primeiro DIC, a análise de 100 partículas apresentou diferença significativa e a análise de 600 não apresentou, procedeu-se a investigação do intervalo entre 100 e 600 partículas. Um DIC, avaliando 450, 900, 1350 e 1800 partículas, foi realizado, cujo quadro de tabulação de dados de n_T e a ANOVA são apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12: Quadro de tabulação dos dados para os tratamentos com 450, 900, 1350 e 1800 partículas, para o produto acabado.

Tratamentos	T1 450	T2 900	T3 1350	T4 1800	GERAL
Repetição					
1	1770007	2183321	2116124	1960723	
2	2263126	2514585	2246510	2511815	
3	2287054	1862609	2189455	1993445	
TOTAIS (partículas/grama)	6320186	6560515	6552089	6465984	25898774
Média (partículas/ grama)	2106729	2186838	2184030	2155328	2158231
Desvio-Padrão (partículas/grama)	291855	326002	65362	309160	
CV(%)	14	15	3	14	

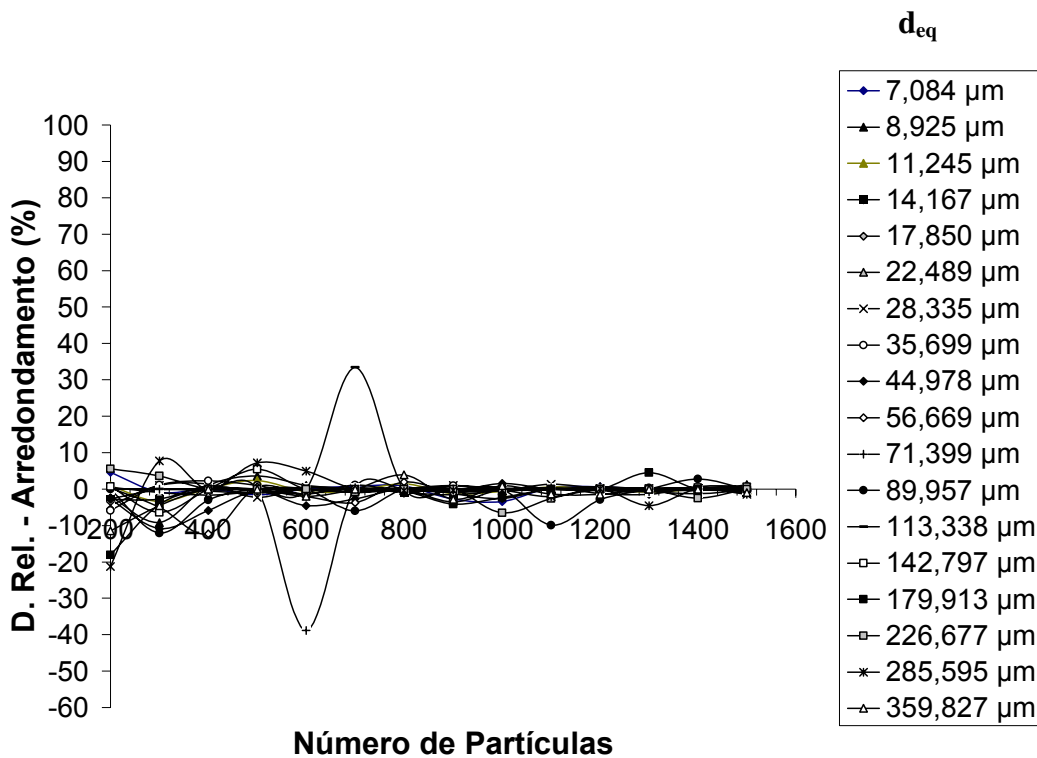
Tabela 13: ANOVA para os tratamentos com 450, 900, 1350 e 1800 partículas, para o produto acabado.

FV	GL	SQ	QM	Fcalc	F5%(3,8)
Tratamentos	3	1,243E+10	4,14E+09	0,057	4,07
Resíduo	8	5,826E+11	7,28E+10		
TOTAL	11	5,951E+11			
CV(%)	13				
R ²	0,021				

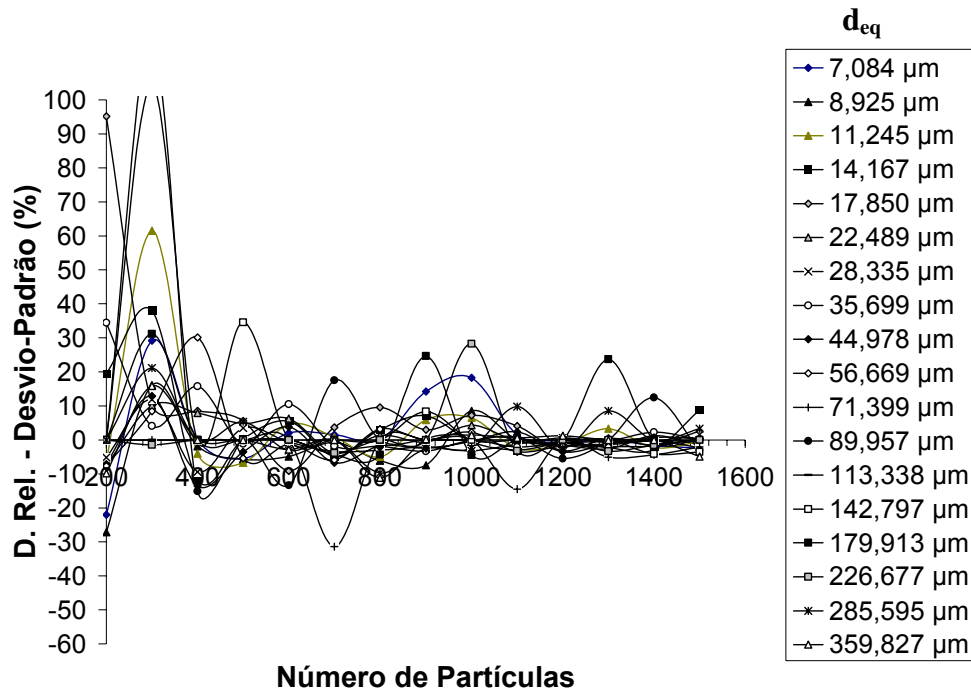
Pela Tabela 13 observa-se que não existe diferença significativa entre os tratamentos ao nível de 5% de significância pelo teste F. Observa-se na Tabela 13 um CV de 13 %, indicando uma alta precisão para o teste, e um R² de 0,021, muito baixo, indicando que apenas 2,1% das variações encontradas são provenientes dos tratamentos. Conclui-se que, para o produto acabado, número mínimo de partículas a serem analisadas para determinação de n_T é 450. Como este valor é maior do que o encontrado para a matéria-prima, ele é considerado o número mínimo de partículas a serem analisadas para determinação de n_T , por ser um número mais conservador.

4.1.4. Número mínimo de partículas para determinação dos fatores de forma.

Para avaliação do número mínimo de partículas a serem analisadas para determinação dos fatores de forma, foi avaliada a variação do desvio-relativo (Equação 41), com o aumento do número de partículas analisadas, tanto para o valor do fator de forma, quanto para o seu desvio-padrão. A Figura 23 apresenta o gráfico para a variação do desvio-padrão do arredondamento para a repetição 1 do produto granulado. Este fator apresentou o maior número de partículas analisadas necessárias para determinação do seu valor. Os demais gráficos podem ser encontrados em anexo (A1.2).



(a)



(b)

Figura 23: Variação do desvio-relativo em função do aumento do número de partículas para o arredondamento, na amostra de produto, repetição 1. (a) comprimento do menor eixo (b) desvio-padrão.

Observa-se que o desvio-padrão (Figura 23b), apresenta maiores variações, sendo necessária a avaliação de um maior número de partículas para a sua estabilização. Isto ocorre a partir de 1100 partículas analisadas. Deste ponto em diante, apenas as partículas de diâmetro equivalente de 179,913 μm apresentam variações maiores que 10%, chegando a 20%. O valor de 1100 partículas é adotado como sendo o valor mínimo de partículas a serem analisadas para determinação dos fatores de forma, por ser mais conservador.

4.2. Cinética de Granulação

A cinética de granulação foi realizada utilizando os parâmetros descritos no item 3.2. Procedeu-se a análise de cerca de 550 partículas em cada placa. Foram avaliadas as variações com o tempo do diâmetro médio, número total de partículas, distribuição percentual, distribuição acumulada e distribuição do número de partículas. Os resultados foram obtidos a partir de três repetições em cada tempo, cuja boa reprodutibilidade pode ser verificada na Tabela A1, em anexo (A2).

A Figura 24 mostra a evolução do diâmetro equivalente médio, ao longo dos 20 minutos de granulação.

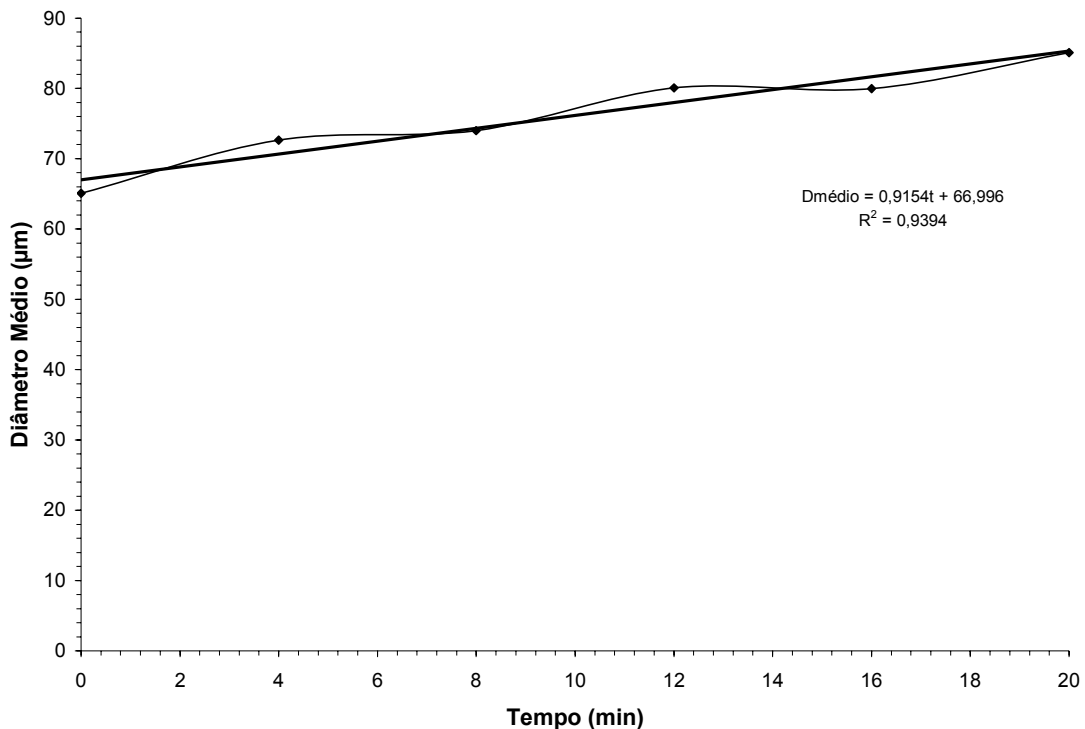


Figura 24: Variação do diâmetro equivalente médio, ao longo do tempo.

Observa-se, na Figura 24, uma evolução praticamente linear do diâmetro equivalente médio ($R^2=0,94$), não apresentando uma fase de indução. Observa-se uma evolução maior nos 4 minutos iniciais. Ao final do processo tem-se um

crescimento de cerca de 31% do diâmetro médio, valor próximo aos 30% ao obtidos por DACANAL (2005), para suco de acerola em pó.

A Figura 25 mostra a evolução do número total de partículas ao longo do tempo. Pode-se observar uma redução do número de partículas total, o que era de se esperar, dado que a cada duas partículas que coalescem forma-se uma aglomerada. A maior redução acontece durante os 4 primeiros minutos de aglomeração, que também é o tempo em que ocorre um maior aumento no diâmetro médio. A partir de 8 minutos, a redução ocorre a uma taxa praticamente constante.

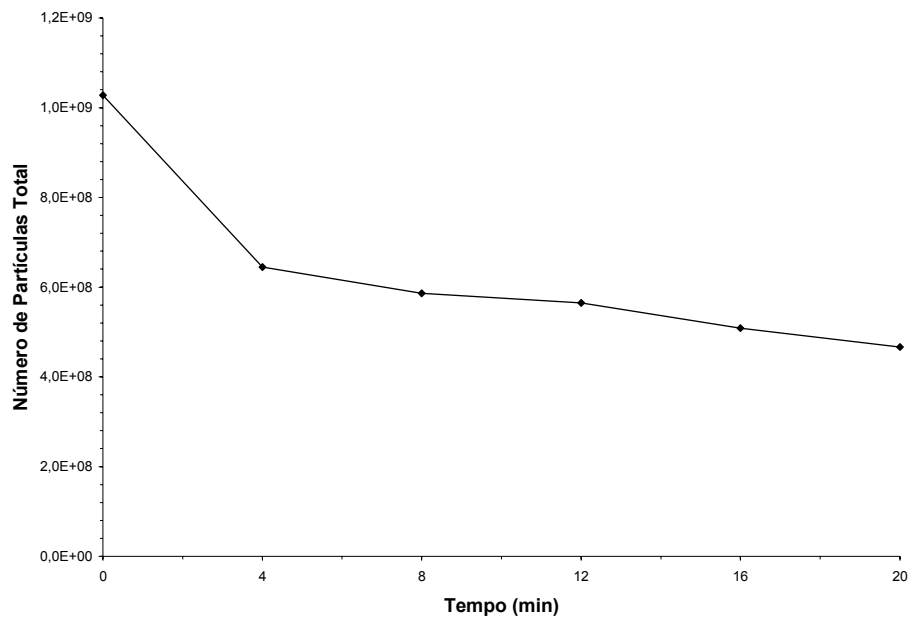


Figura 25: Evolução do número de partículas total, com o tempo.

Na Figura 26, pode-se observar a evolução das distribuições de freqüência a cada intervalo de tempo.

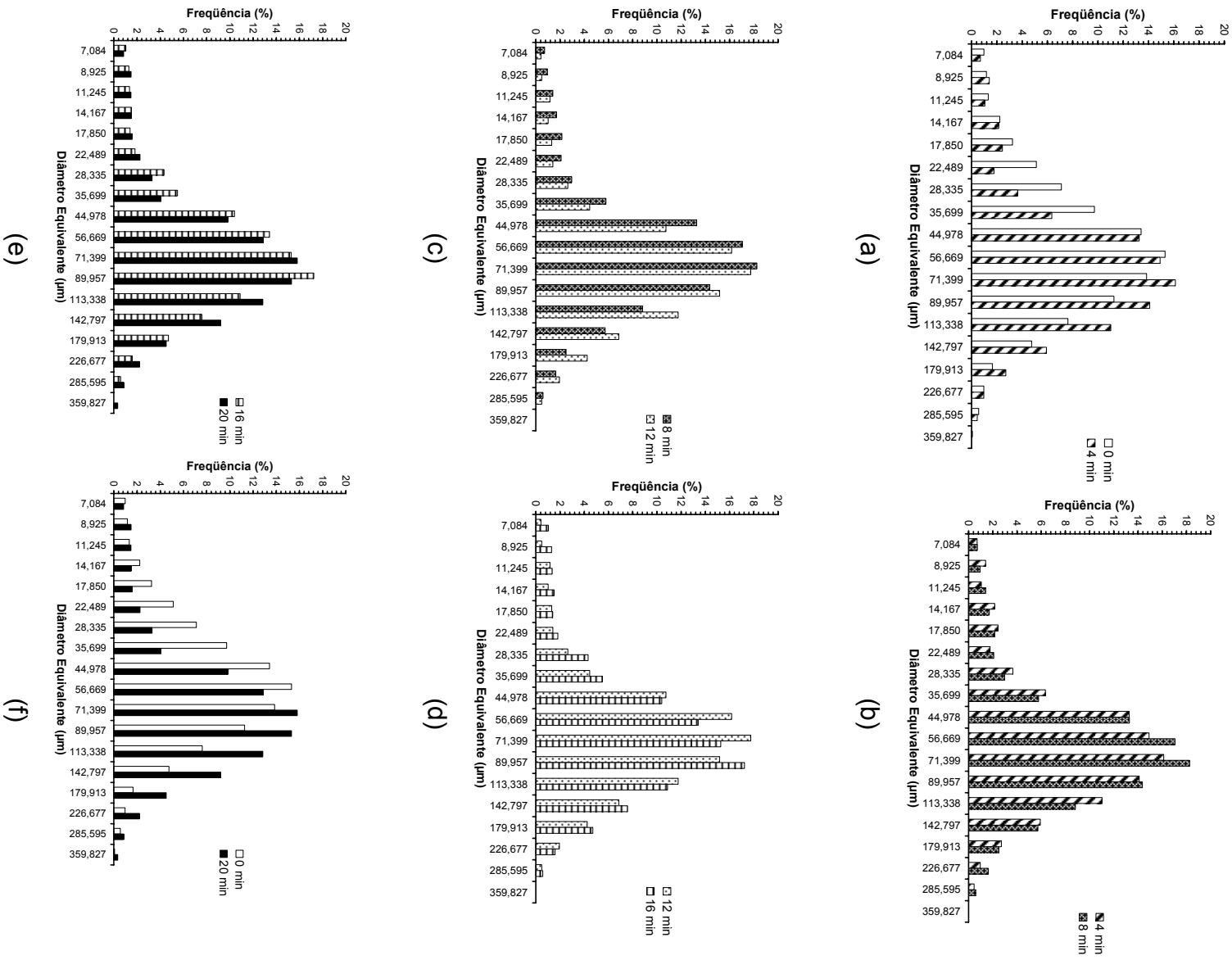
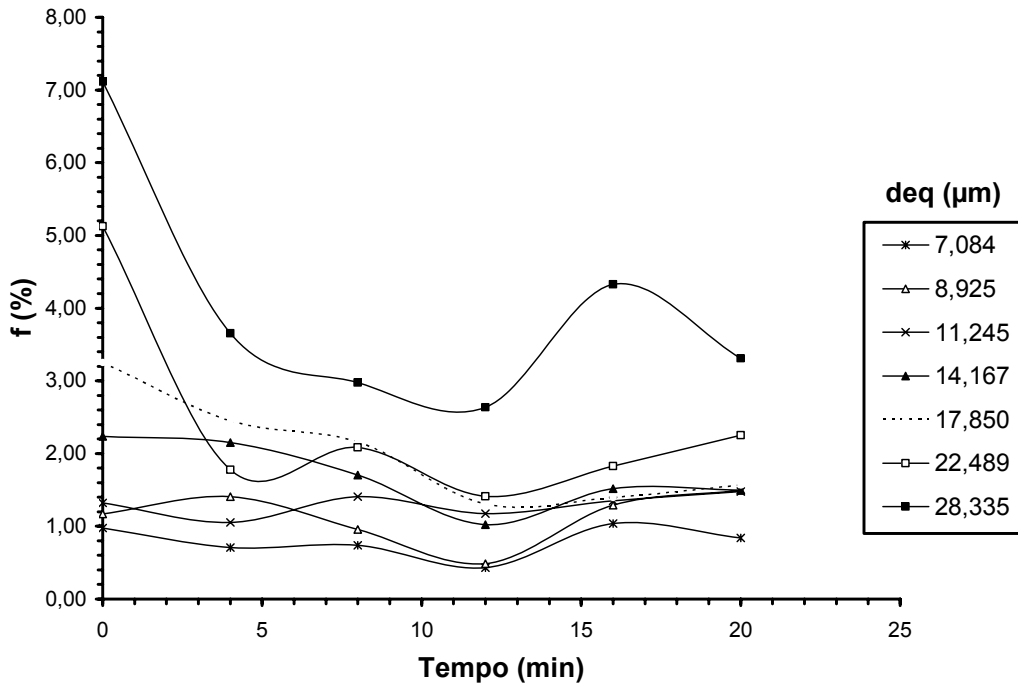
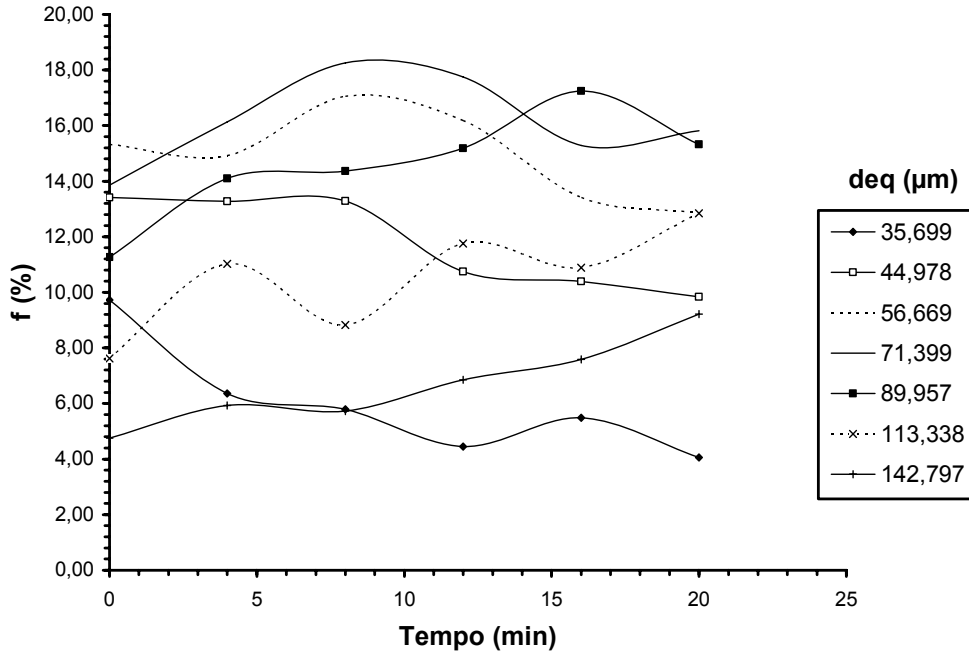


Figura 26: Evolução das distribuições percentuais com o tempo.

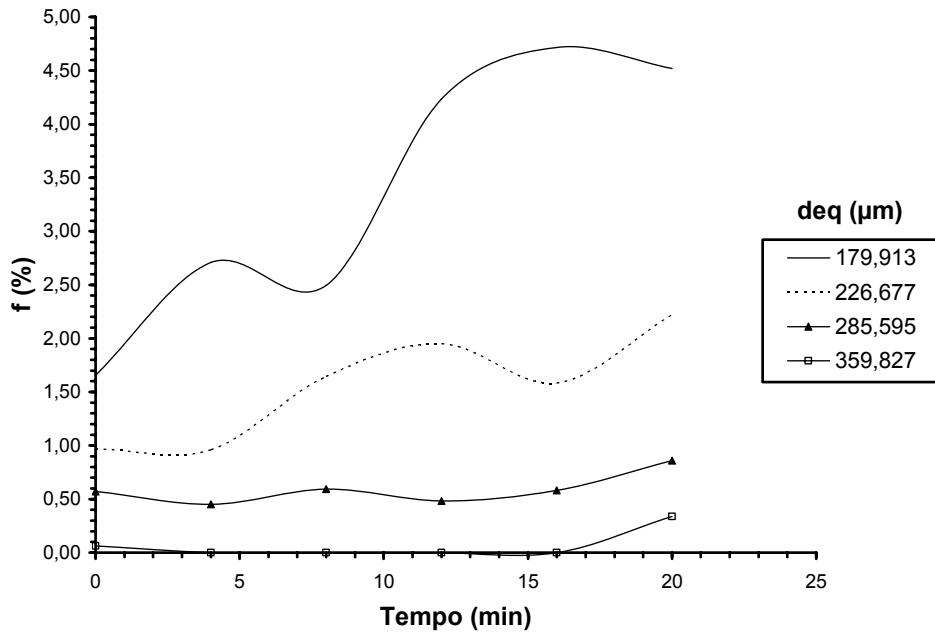
Pela análise da evolução das distribuições percentuais com o tempo (Figura 26), observa-se um deslocamento gradual da distribuição para a direita, ou seja, um aumento do diâmetro das partículas. Esta tendência é mais forte nos 4 minutos iniciais de granulação, onde ocorre inclusive uma mudança no pico da função, passando de 56,669 μm para 71,339 μm . Nos tempos de 4 a 12 minutos, tem-se que a máxima da distribuição permanece em 71,399 μm . Com 16 minutos de granulação, a máxima da distribuição se localiza no diâmetro de 89,957 μm , voltando para 71,399 μm no tempo de 20 minutos. Possivelmente, a dificuldade da distribuição em superar o pico de 71,339 μm , deve-se à maior susceptibilidade à quebra das partículas de diâmetro superior a este. A evolução com o tempo, da fração numérica dentro de cada intervalo de diâmetro, é melhor observada na Figura 27.



(a)



(b)



(c)

Figura 27: Evolução com o tempo, da fração numérica dos diversos diâmetros equivalentes; (a) intervalos de 7 a 28 μm , (b) intervalos de 35 a 142 μm e (c) intervalos de 179 a 359 μm .

Observa-se na Figura 27 (a), que nos intervalos de 7 a 28 μm , houve uma diminuição na fração numérica durante os 12 primeiros minutos de granulação, sendo mais forte nos 4 minutos iniciais. Nota-se que a partir de 12 minutos de granulação, começa a haver uma tendência de aumento na fração destas partículas, possivelmente a partir da quebra de partículas maiores.

Pela análise da Figura 27 (b), pode se observar que os intervalos de diâmetro de partícula de 35,699 e 44,978 μm , apresentam uma tendência de queda na fração numérica ao longo do tempo. A fração de partículas com diâmetro de 56,669 μm , apesar de aumentarem nos 8 minutos iniciais, diminuem fortemente a partir de 8 minutos de granulação. Possivelmente, em um primeiro momento, estas partículas foram formadas pela aglomeração de partículas menores, e, com a redução destas, a taxa de desaparecimento dessas partículas superou a de aparecimento, causando a sua redução. Observa-se que as frações de partículas nos intervalos 71,399 μm e 142,797 μm , apesar de algumas oscilações, tendem a aumentar com o tempo. A fração de partículas no intervalo de 142,797 μm , embora tenha sofrido uma forte redução nos 8 minutos iniciais de granulação, apresentou em seguida uma taxa de crescimento quase constante, retornando a um valor muito próximo ao inicial.

Na Figura 27 (c), observa-se que todas estas frações aumentaram com o tempo, sendo que a fração de partículas pertencente ao intervalo de 179,913 μm , apresentou um crescimento fortíssimo, de mais de 170%.

A Figura 28 mostra a evolução do número de partículas total com o tempo, para cada intervalo.

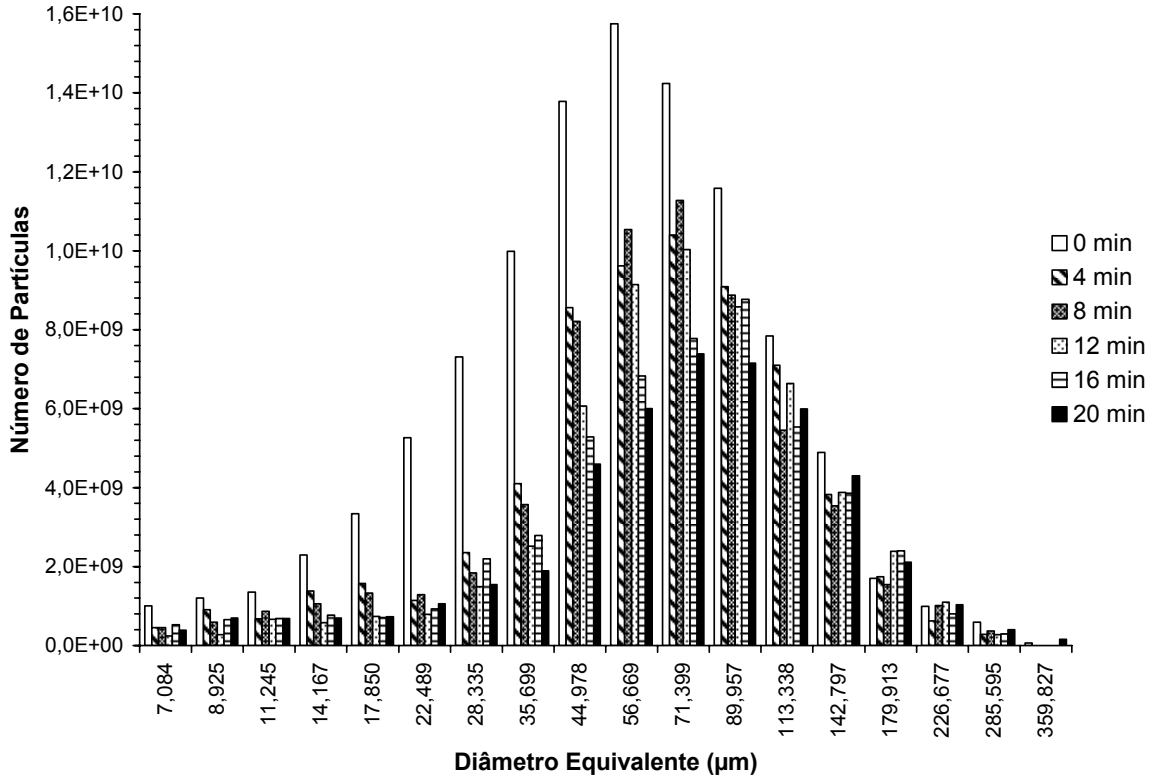


Figura 28: Variação do número de partículas total em cada intervalo, com o tempo de granulação.

Como era de se esperar, as distribuições vão ficando com um pico menos pronunciado ao longo do tempo. Nos 4 minutos iniciais de granulação, tem-se a maior redução no número de partículas, novamente indicando este momento como o mais forte de granulação. Foram estes dados (Figura 28) que alimentaram o modelo de balanço populacional.

Vale ressaltar que todos os resultados descritos neste item são válidos apenas para as condições de operação descritas na Tabela 3 e na configurações de equipamento descritas na Figura 6.

4.3. Morfologia das Partículas

Foram estudados os seguintes fatores de forma: comprimento do menor eixo, alongamento (Equação 27), arredondamento (Equação 26) e compacidade (Equação 28) ao longo dos 20 minutos de granulação. Primeiramente foram estudados para cada intervalo de diâmetro da distribuição de tamanho das partículas e posteriormente os fatores foram estudados para a distribuição como um todo.

As Figuras de 29 a 32 mostram, respectivamente, as variações com o tempo dos valores de: comprimento do menor eixo, alongamento, circularidade e compacidade, dentro de cada intervalo de tamanho das partículas.

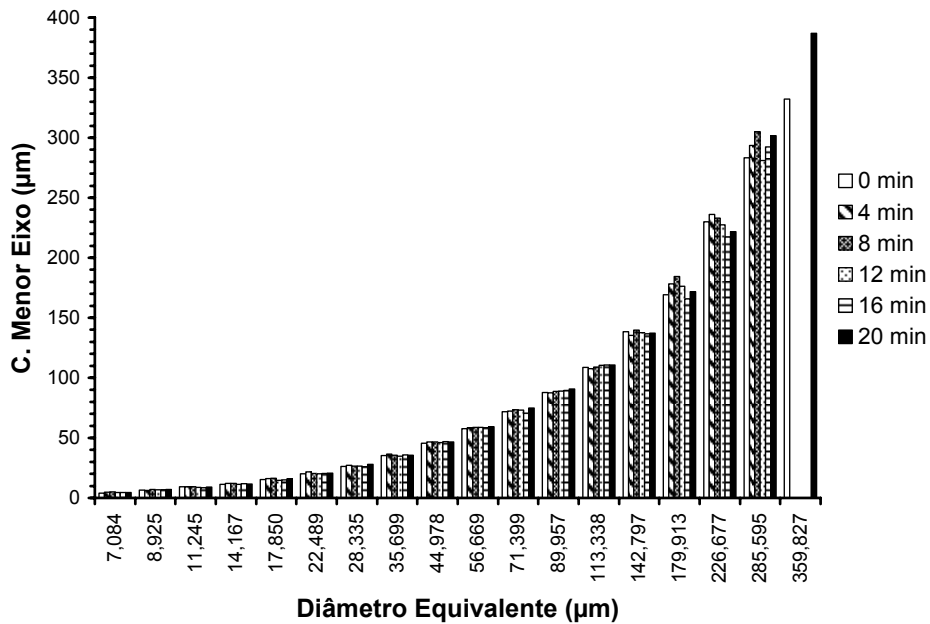


Figura 29: Evolução, com o tempo, dos valores de comprimento do menor eixo, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.

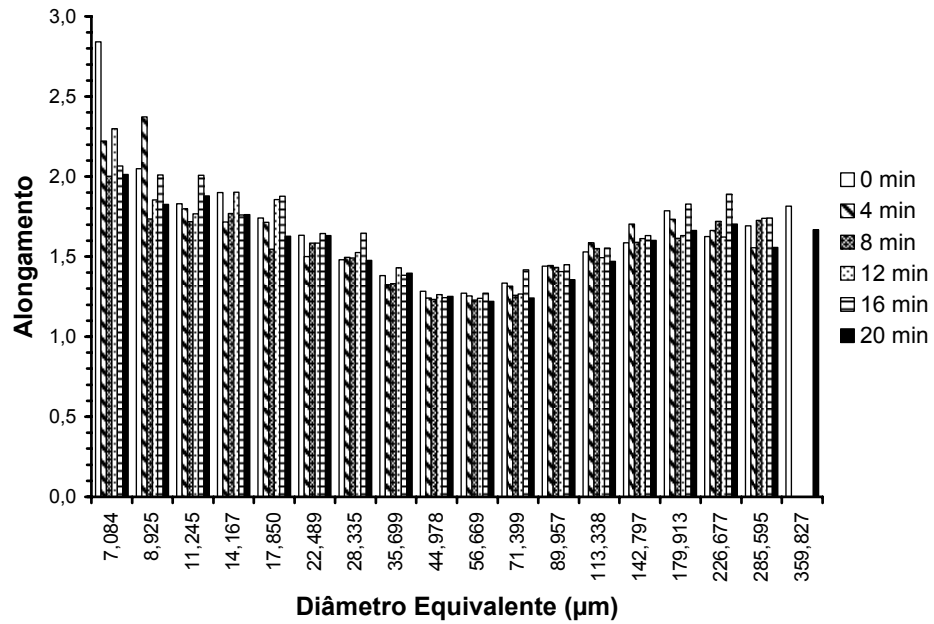


Figura 30: Evolução, com o tempo, dos valores de alongamento, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.

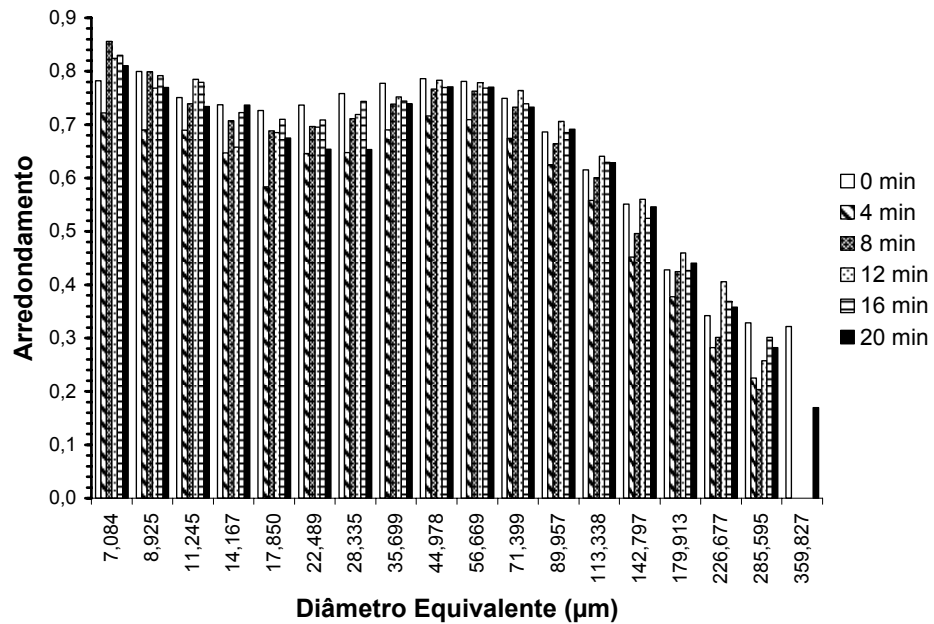


Figura 31: Evolução, com o tempo, dos valores de arredondamento, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.

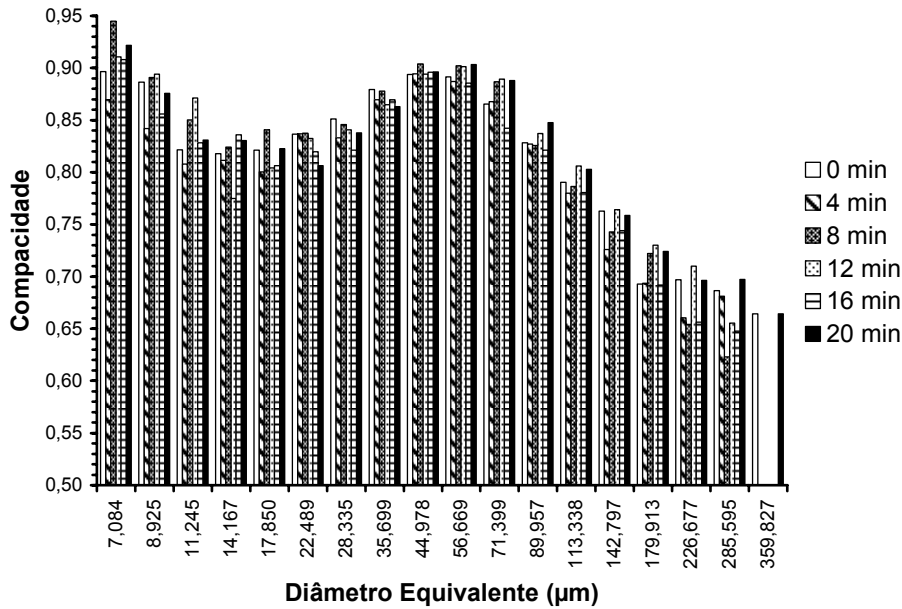


Figura 32: Evolução com o tempo dos valores de compacidade, dentro de cada intervalo de tamanho de partícula.

Observa-se, na Figura 29, um aumento no valor do comprimento do menor eixo com o aumento do diâmetro equivalente e pouca variação dentro dos intervalos para partículas de diâmetro equivalente menor que 142,797 μm , ao longo da granulação.

O menor eixo seria a região mais frágil da partícula, portanto, mais propícia à quebra, logo, um aumento no comprimento do menor eixo, para partículas do mesmo intervalo de tamanho, resultaria em partículas mais resistentes. Observa-se, na Figura 29, que para partículas de diâmetro maior que 179,913 μm , há um aumento no comprimento do menor eixo nos 8 primeiros minutos de granulação. Nos tempos de 12 e 16 minutos as partículas atingem valores menores, voltando a subir no tempo de 20 minutos. Possivelmente, a partir de 8 minutos, começa a ocorrer maior quebra das partículas durante o processo.

O alongamento (Equação 27) mede a razão entre o maior e o menor eixo da partícula. Observa-se que na Figura 33, mesmo para as médias dentro de cada intervalo, o alongamento apresentou um coeficiente de variação (CV) muito

elevado, em média de 30%, o que torna difícil tirar alguma conclusão do gráfico da Figura 30, pois o alongamento apresentou alta variabilidade. Isto significa que a relação entre o maior e o menor eixo das partículas é muito variada, podendo-se concluir que este não é um bom parâmetro para representar a mudança de forma das partículas.

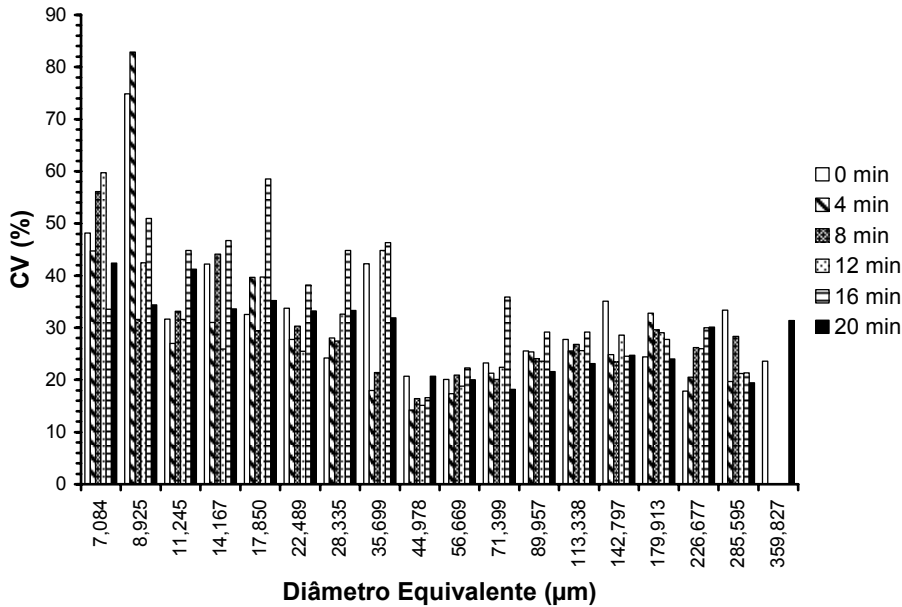


Figura 33: Coeficiente de Variação para o alongamento, nos diversos intervalos e tempos.

O arredondamento (Ar) (Equação 26) compara a superfície do objeto com a superfície do círculo de mesmo perímetro. Observa-se que o valor de Ar (Figura 31) é uma função forte do diâmetro equivalente, não variando muito em função do tempo de aglomeração, a exceção de diâmetros maiores que 113 μm . Entretanto, assim como o alongamento, o arredondamento apresentou coeficientes de variação (CV) muito elevados dentro de cada intervalo (Figura 34), em geral, maiores do que 20%, o que dificulta tirar qualquer conclusão sobre o seu comportamento, devido à alta dispersão dos valores dentro de cada média, resultando que o valor da média de cada intervalo de tamanho mais ou menos o

valor de seu respectivo desvio-padrão, resulta em valores iguais para todos os intervalos.

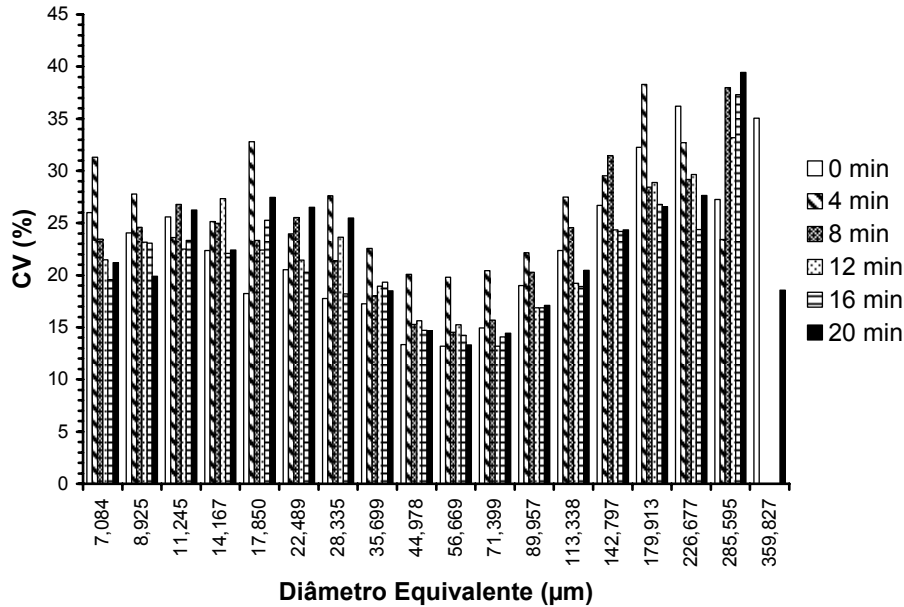


Figura 34: Coeficiente de Variação para o arredondamento, nos diversos intervalos e nos diversos tempos.

A compacidade (R) (Equação 28) compara o diâmetro equivalente da partícula com o comprimento do seu maior eixo. Quando o seu valor é igual a 1, o objeto é aproximadamente circular. Pela análise da Figura 32 o valor de R das partículas apresentou grandes variações para os intervalos de tamanho. Observa-se um comportamento muito semelhante ao arredondamento. A compacidade diminui com o aumento do diâmetro equivalente, para intervalos de diâmetro maiores que 56 µm, mostrando o afastamento gradual da condição de partículas circulares para as partículas maiores. Observa-se uma variação aleatória com o tempo, dificultando alguma conclusão a respeito da influência do tempo nos valores de compacidade. Nota-se que o tempo de 4 minutos apresentou uma menor compacidade em quase todos os intervalos, sendo que neste tempo houve uma maior redução no número de partículas e um maior aumento no diâmetro

equivalente médio. Pode-se supor que neste tempo a quebra das partículas é muito pequena, ocorrendo uma maior coalescência com formação de halteres.

Pela análise da Figura 35, observa-se que a compacidade apresentou um baixo valor de CV em todos os intervalos e tempos, de onde se pode concluir que é um bom fator para representar a forma das partículas dentro de cada intervalo de diâmetro.

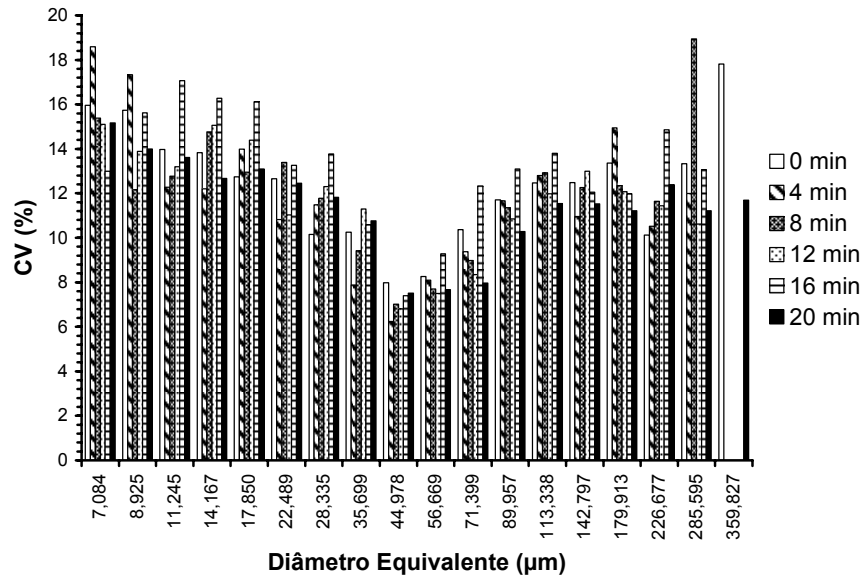


Figura 35: Coeficiente de Variação para a compacidade, nos diversos intervalos e nos diversos tempos.

As Figuras de 36 a 39 mostra a evolução com o tempo dos valores médios de comprimento do menor eixo, alongamento, arredondamento e compacidade.

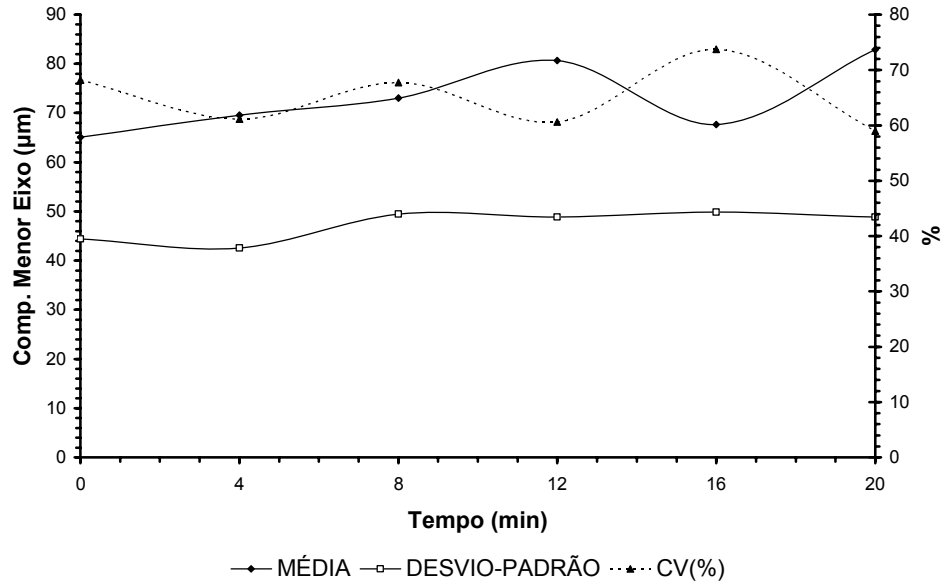


Figura 36: Evolução com o tempo dos valores médios de comprimento do menor eixo, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).

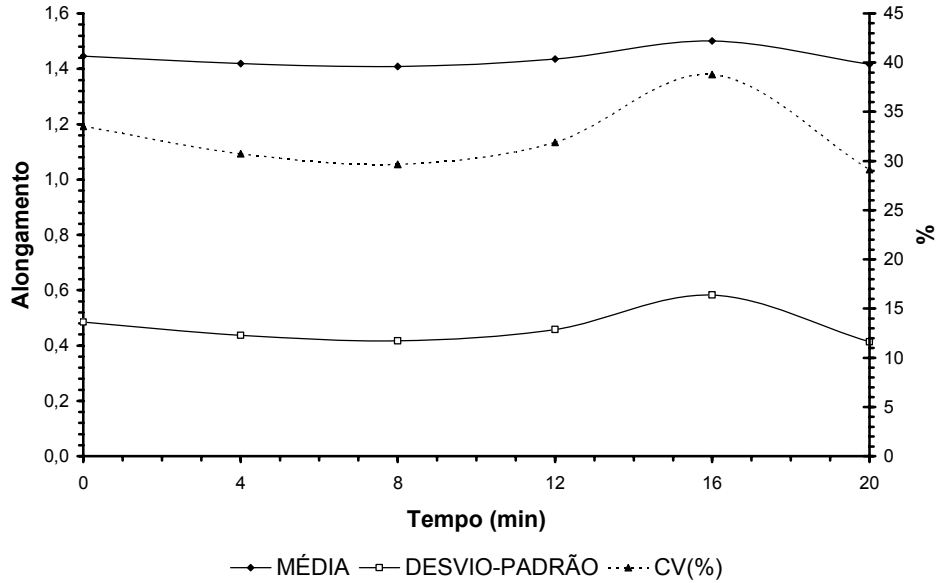


Figura 37: Evolução com o tempo dos valores médios de alongamento, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).

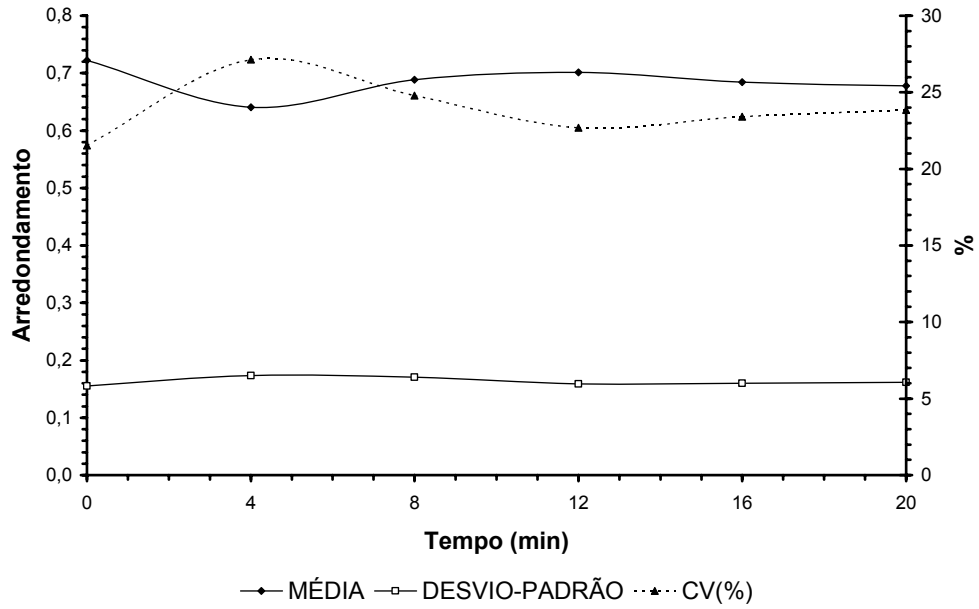


Figura 38: Evolução com o tempo dos valores médios de arredondamento, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).

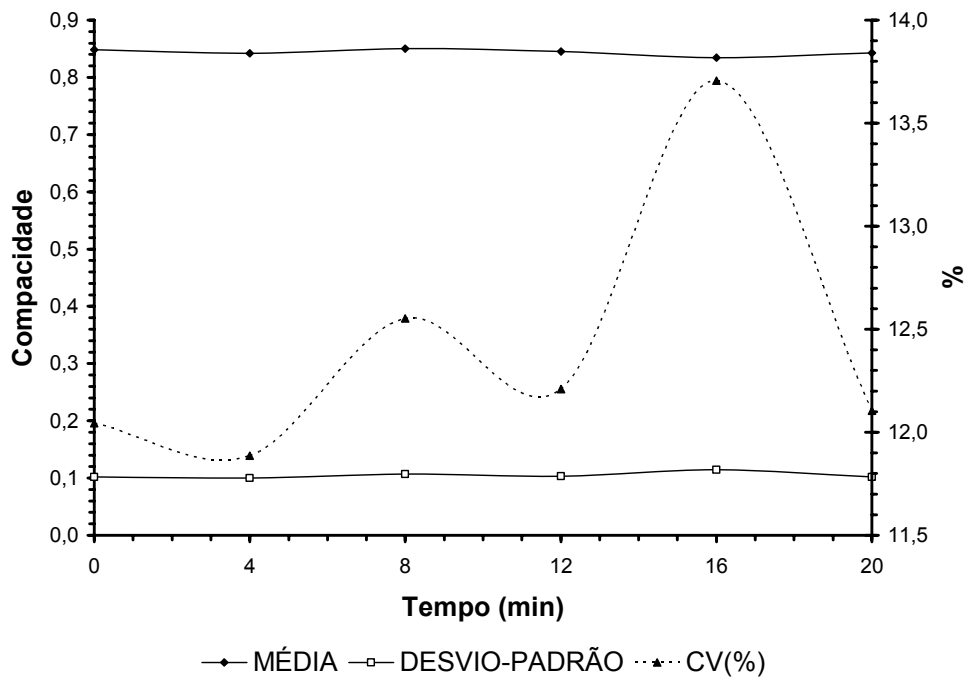


Figura 39: Evolução com o tempo dos valores médios de compacidade, com os respectivos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação (CV).

Pela análise das Figuras 36 a 39, é difícil tirar qualquer conclusão, dados os elevados valores de CV, à exceção da compacidade, o que mostra a existência de grande dispersão dos valores em torno da média, o que significa que a média é pouco representativa. TURCHIULI et al.(2005), trabalhando com partículas de zeína, também encontraram grandes coeficientes de variação nos parâmetros avaliados: diâmetro equivalente (40%), circularidade (45%) e alongamento (22%). Estes encontraram, também, um baixo valor do CV para a compacidade (10%). Pode-se notar, nas Figuras 36 a 39, que o tempo de 16 minutos foi o que apresentou maior variabilidade, em todos os parâmetros avaliados.

Tem-se que a compacidade média pouco varia ao longo do tempo, com valores próximos a 0,870 indicando, que a compacidade média não foi capaz de captar as mudanças na forma das partículas ao longo do tempo de granulação. De onde se pode concluir que o valor da compacidade média para a distribuição não é um fator representativo para avaliar alterações na morfologia da massa de partículas.

Pode-se concluir, através da análise dos fatores de forma, que apesar de não serem capazes de descrever de uma maneira geral a massa de grânulos, estes demonstram a grande dispersão de forma das partículas. A compacidade se mostrou o único fator capaz de descrever a morfologia dos grânulos, dentro de cada intervalo de tamanho. Isto pode indicar a possibilidade de que a compacidade possa ser relacionada, junto com o diâmetro equivalente, a propriedades do pó como: solubilidade, propriedades de escoamento, etc.

Em anexo (A3) encontram-se algumas fotografias de partículas de intervalos de tamanhos específicos, onde pode-se também observar as diferenças e semelhanças das formas das partículas.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram tiradas fotografias das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a matéria-prima e para o produto acabado, a fim de se ter uma melhor avaliação das alterações nas formas das partículas. As Figuras 40 e 41, mostram as fotografias da matéria-prima e do produto com 20 minutos de granulação obtidas por MEV, respectivamente.

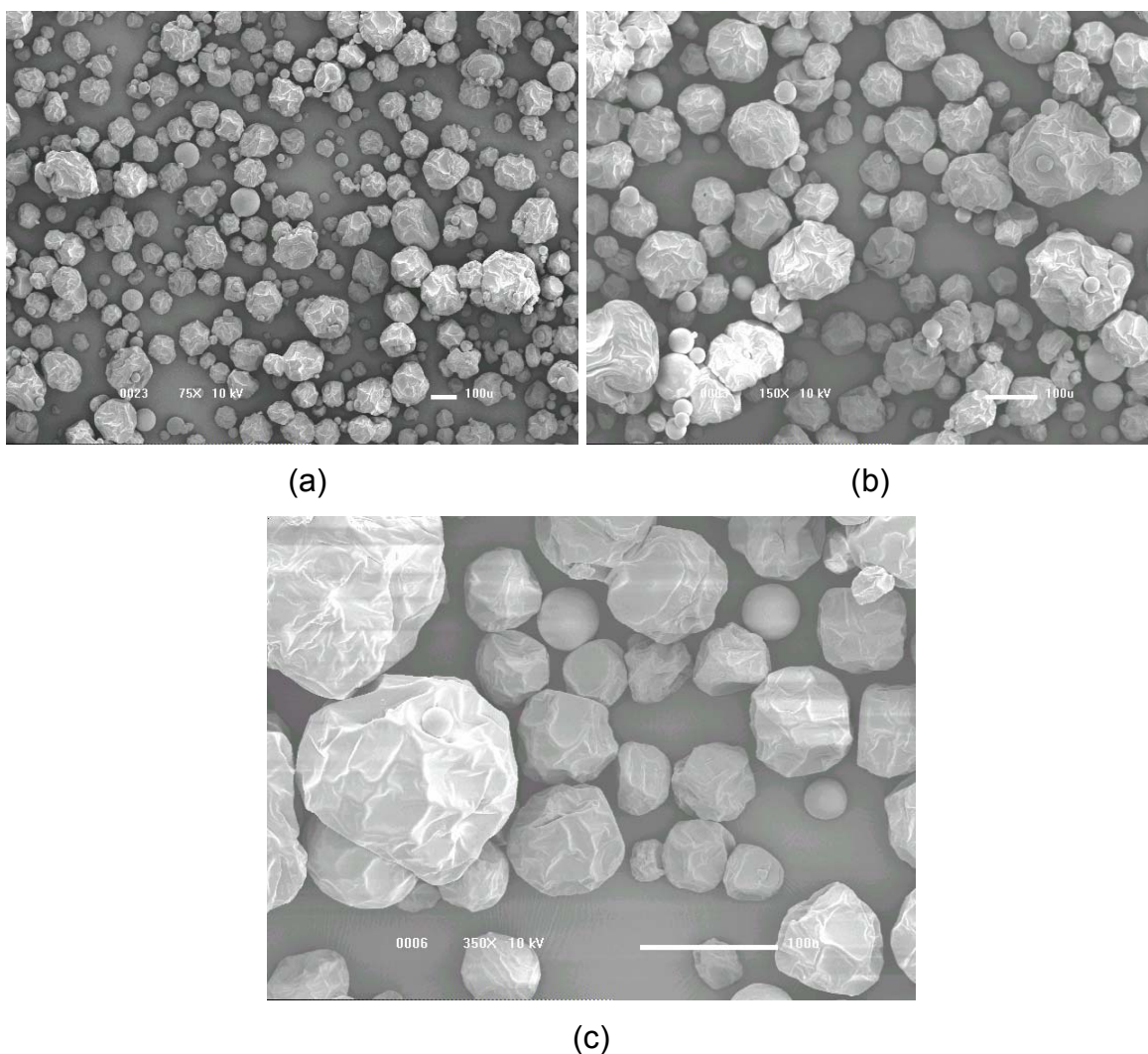


Figura 40: Fotografias da matéria-prima obtidas por MEV, com aumento de 75 vezes(a), 150 vezes (b) e 350 vezes (c).

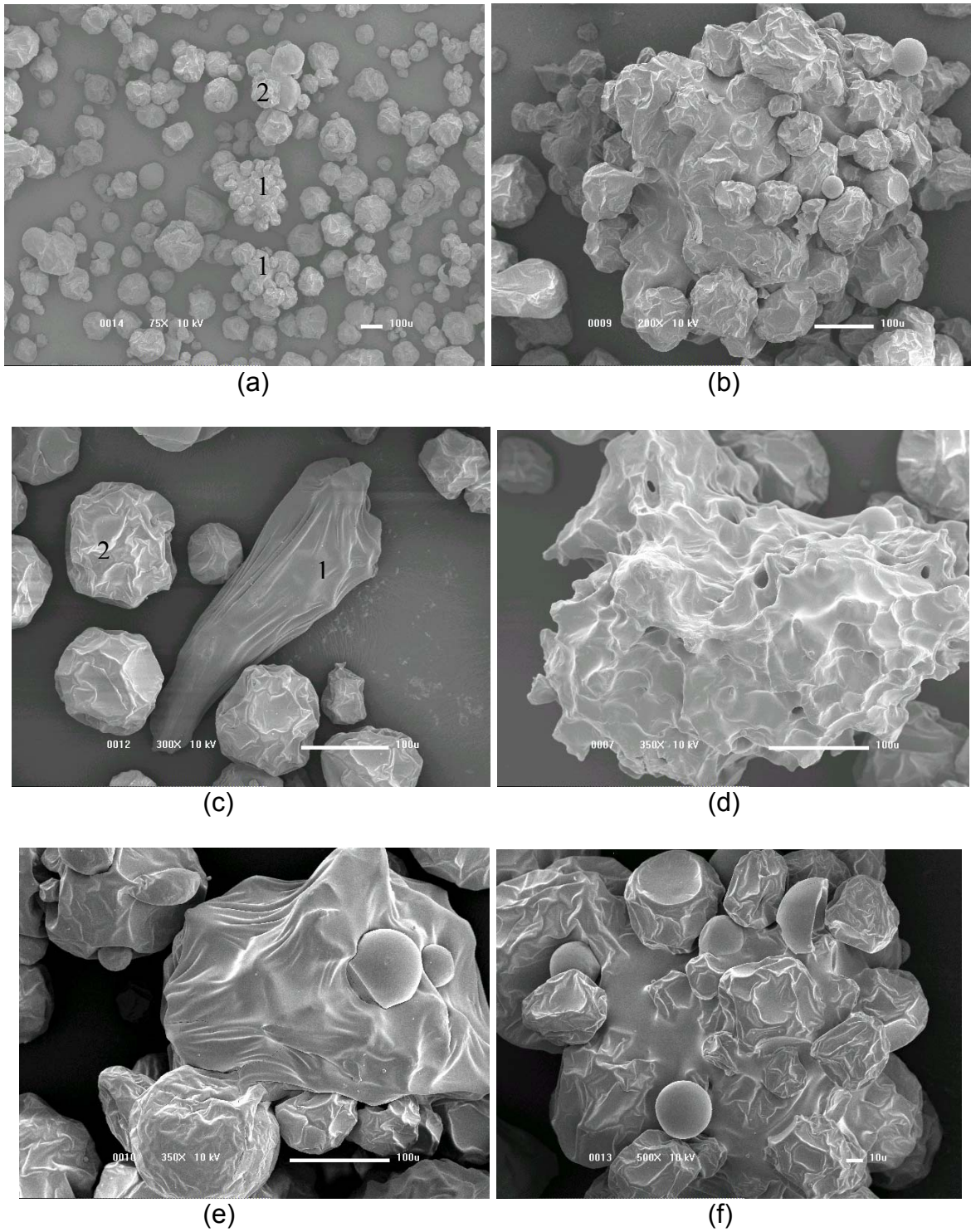


Figura 41: Fotografias do produto granulado, obtidas por MEV. Aumentos: (a) 75 vezes, (b) 200 vezes, (c) 300 vezes, (d) 350 vezes, (e) 350 vezes e (f) 500 vezes.

É possível observar que na matéria-prima existe certa aglomeração, entretanto, há predomínio de partículas isoladas, algumas bem arredondadas.

Nota-se, para o produto granulado, a presença de partículas extremamente irregulares, podendo-se visualizar as pontes formadas entre as partículas. A Figura 41 mostra diversas fotografias de uma amostra do produto granulado, em diferentes aumentos. Na Figura 41 (a), é possível observar diferentes aglomerados, sejam estes formados basicamente por partículas pequenas (Figura 41 (a) 1), sejam estes formados por partículas grandes (Figura 41 (a) 2). Observa-se na Figura 41 (b), um aglomerado extremamente poroso, de diâmetro equivalente de aproximadamente 622,9 μm e compactidade igual a 0,829. Nota-se a possibilidade de observação das pontes formadas por dissolução das partículas no líquido ligante e posterior secagem. Na Figura 41 (c), é possível observar uma partícula extremamente alongada (indicada pelo número 1), de compactidade 0,509 e d_{eq} de 207,8 μm , mas também é possível observar partículas bem arredondadas, sendo que a indicada pelo número 2, possui d_{eq} de 134,8 μm e compactidade de 0,911. Partículas como a de número 1, ocasionariam grandes erros em análise de tamanho da distribuição por peneiragem. Observa-se na Figura 41 (d), um aglomerado extremamente poroso, onde a dissolução selou o conjunto de partículas. Observa-se na Figura 41 (e), um aglomerado não poroso, onde é possível observar partículas que aglomeram sobre o aglomerado. A Figura 41 (f), apresenta algumas partículas bem esféricas, possivelmente partículas primárias, oriundas do “spray-drier”.

A análise das imagens obtidas por MEV, permite observar as grandes alterações sofridas pelas partículas ao longo da aglomeração, tornando-as maiores e mais irregulares. Nota-se, também a diversidade de formas obtidas pela granulação, o que pode explicar as grandes variações nos fatores de forma, observadas na seção 4.3.

4.5. Modelo de Balanço Populacional: Simulações

Com o objetivo de avaliar qual “kernel” melhor explica o crescimento das partículas de suco de goiaba em pó, durante a granulação, foi utilizado o modelo de balanço populacional (Equação 22) para realizar simulações com cada um dos kernels presentes na Tabela 4, de acordo com os critérios definidos no item 3.9.

A seguir, apresenta-se as distribuições obtidas nas simulações para cada “kernel”, com os respectivos valores de $QD(\beta_0)$ e do teste de Qui-Quadrado.

4.5.1. “Kernel” número 1

O “kernel” número 1 (Equação 53), foi proposto por SMOLUCHOWSKI (1917), e assume todas as colisões como sendo equiprováveis.

$$\beta(t) = \beta_0(t) \quad (53)$$

A Tabela 14 apresenta o valor de β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo. Nas Figuras 42 a 46 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

Tabela 14: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 1

Parâmetro	Valor
β_0 (min^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$QD(\beta_0)$	$7,4 \cdot 10^5$

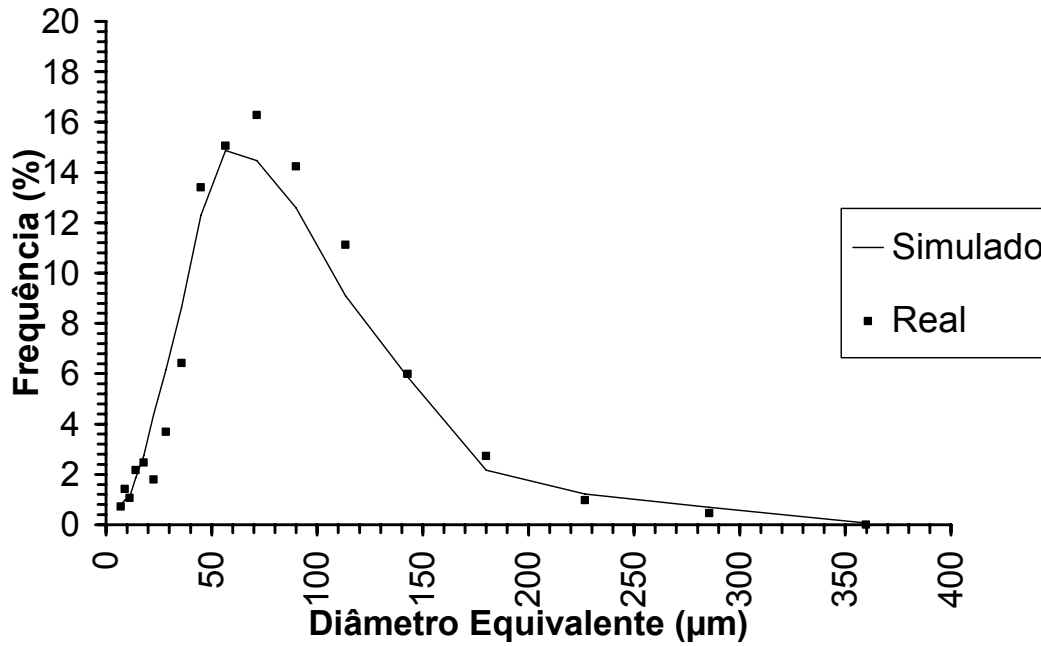


Figura 42: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 4 minutos de granulação.

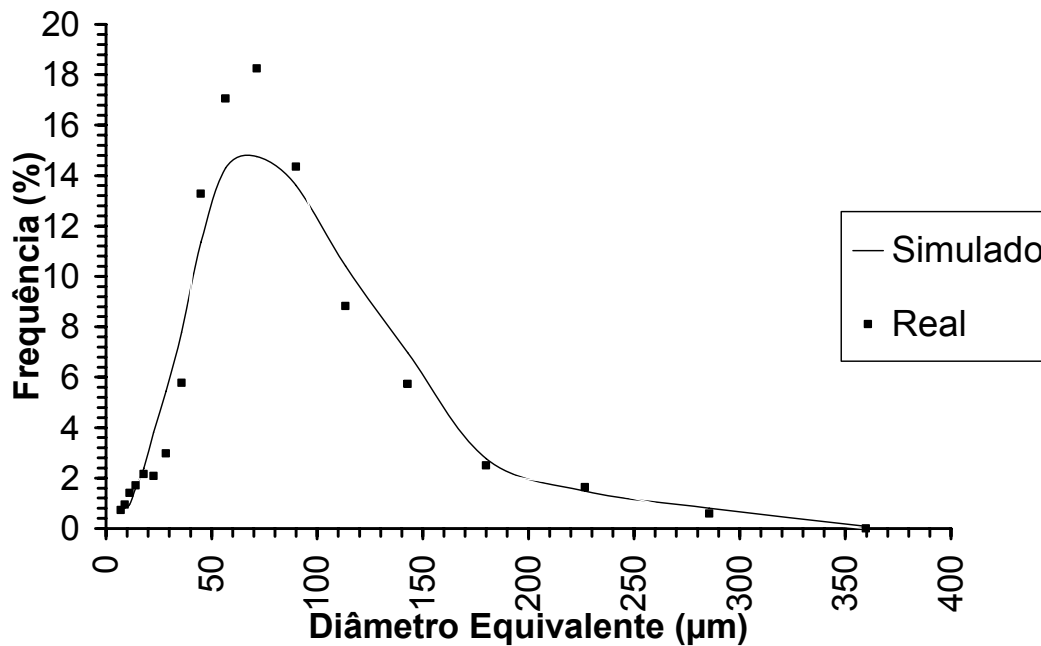


Figura 43: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 8 minutos de granulação.

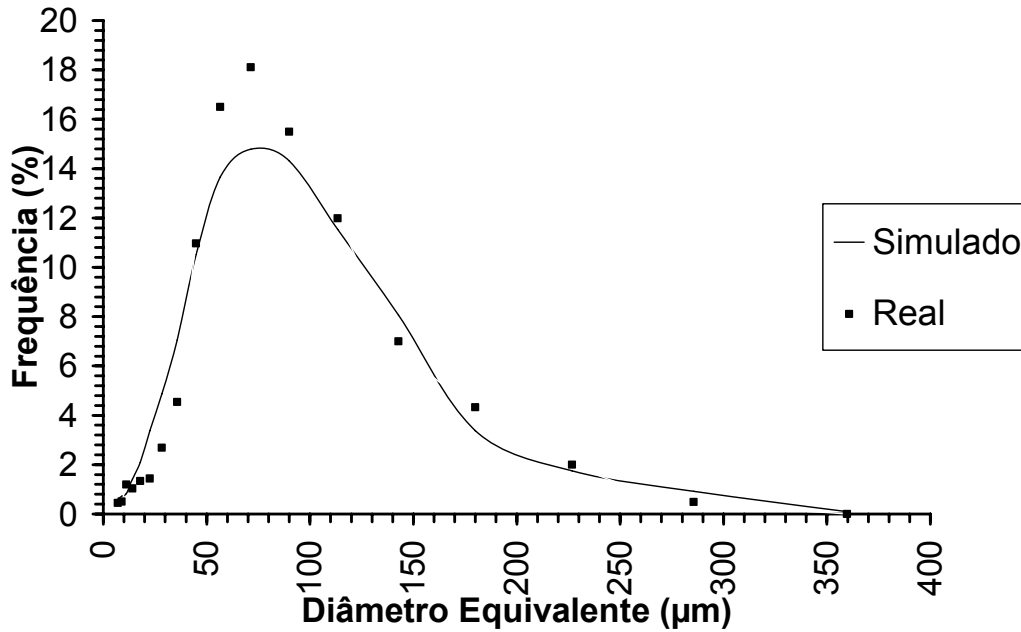


Figura 44: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 12 minutos de granulação.

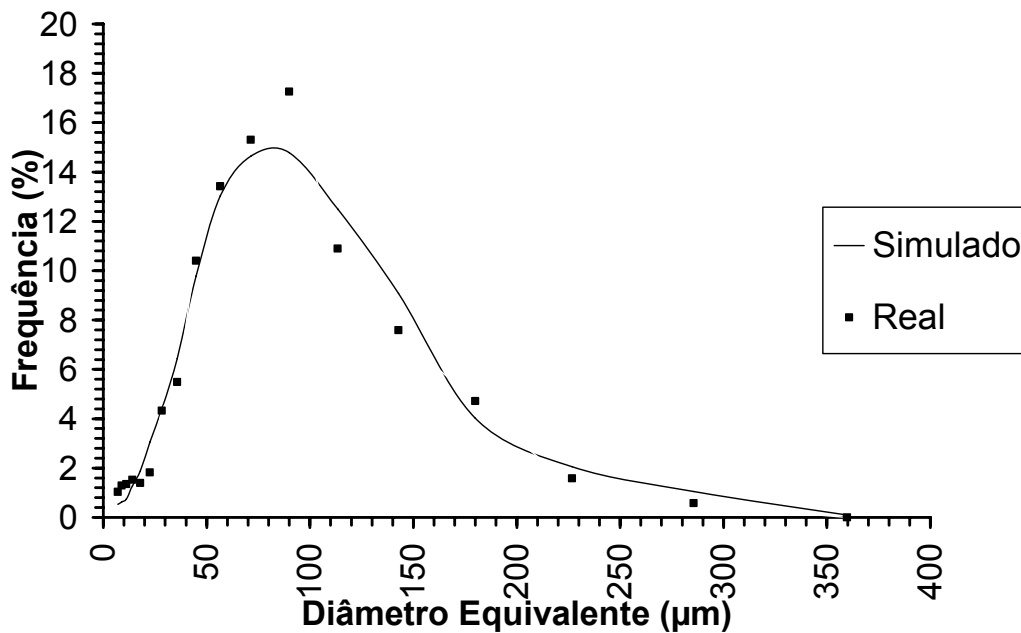


Figura 45: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 16 minutos de granulação.

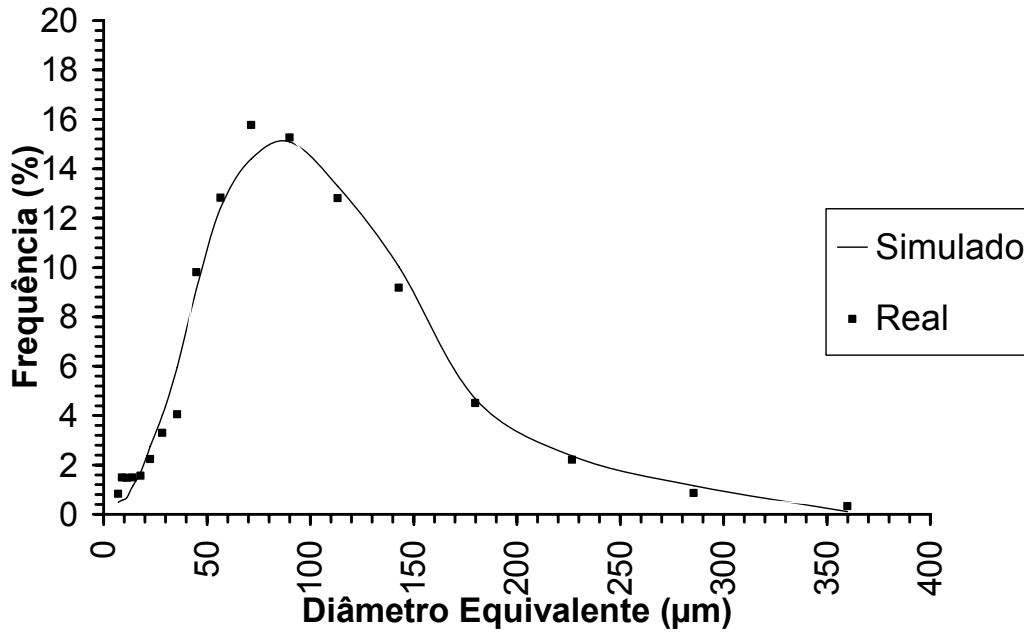


Figura 46: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras de 40 a 46, que o “kernel” número 1 apresentou um aparente bom ajuste para o tempo de 20 minutos e desvios maiores para os demais tempos. Entretanto, mesmo quando este “kernel” apresentou desvios, a forma das distribuições reais e obtidas são bem semelhantes. Os maiores desvios se deram na região de pico da distribuição. A Figura 47 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

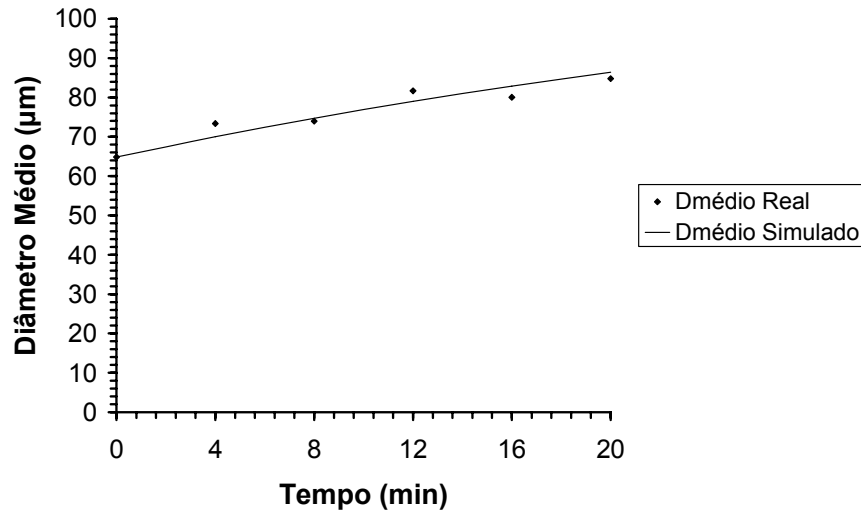


Figura 47: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 1, com o tempo.

É possível notar na Figura 47, que o “kernel” número 1 apresentou também um ótimo ajuste aos valores de diâmetro médio ao longo do tempo de granulação. A Figura 48 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e a obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 1.

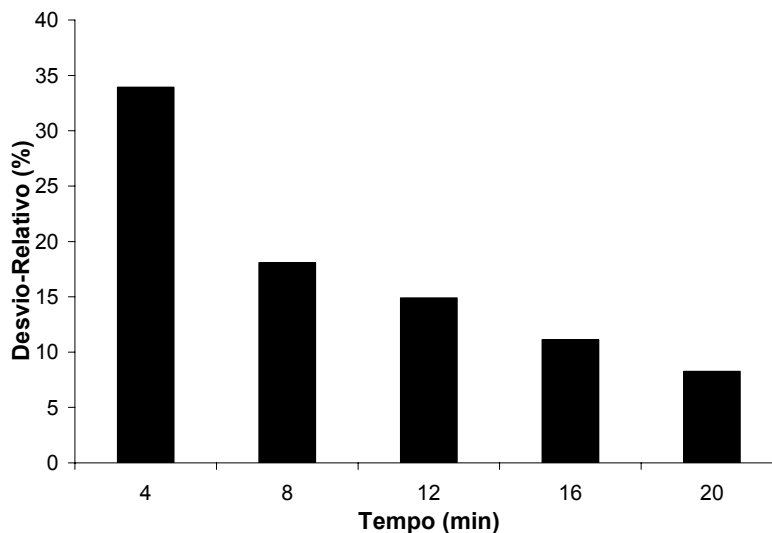


Figura 48: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 1.

Observa-se, na Figura 48, que os desvios são muito grandes nos 8 primeiros minutos de granulação, sendo reduzidos a um patamar aceitável a partir de 12 minutos. Nota-se que nos 4 minutos iniciais ocorre o maior desvio, sendo este o tempo em que ocorre a granulação com maior intensidade.

4.5.2. “Kernel” número 2

O “kernel” número 2 (Equação 54), foi proposto por KAPUR (1972).

$$\beta = \beta_0 \frac{(u + v)^{E1}}{(uv)^{E2}} \quad (54)$$

A Tabela 15 apresenta os valores de E1, E2, β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo.

Tabela 15: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 2

Parâmetro	Valor
E1	4
E2	2
β_0 (min ⁻¹)	$4,7 \cdot 10^{-7}$
$QD(\beta_0)$	$6,1 \cdot 10^5$

Notas-e que para os valores de E1 e E2 encontrados, este “kernel” favorece as colisões entre partículas pequenas e médias. Observa-se, também, que este “kernel” apresentou um valor de $QD(\beta_0)$ menor do que o “kernel” número 1, o que indica um melhor ajuste. Nas Figuras de 49 a 53 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

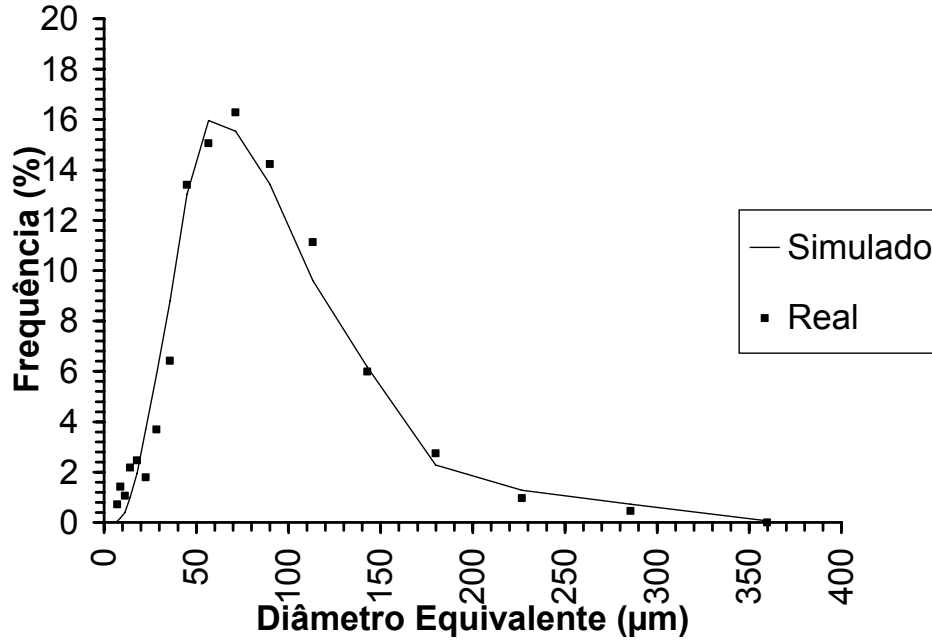


Figura 49: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 4 minutos de granulação.

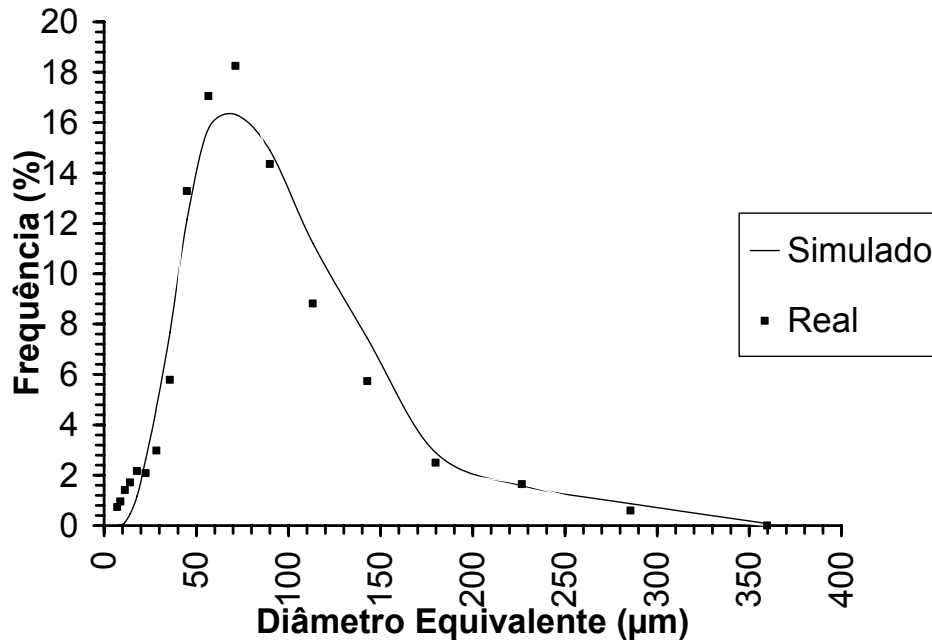


Figura 50: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 8 minutos de granulação.

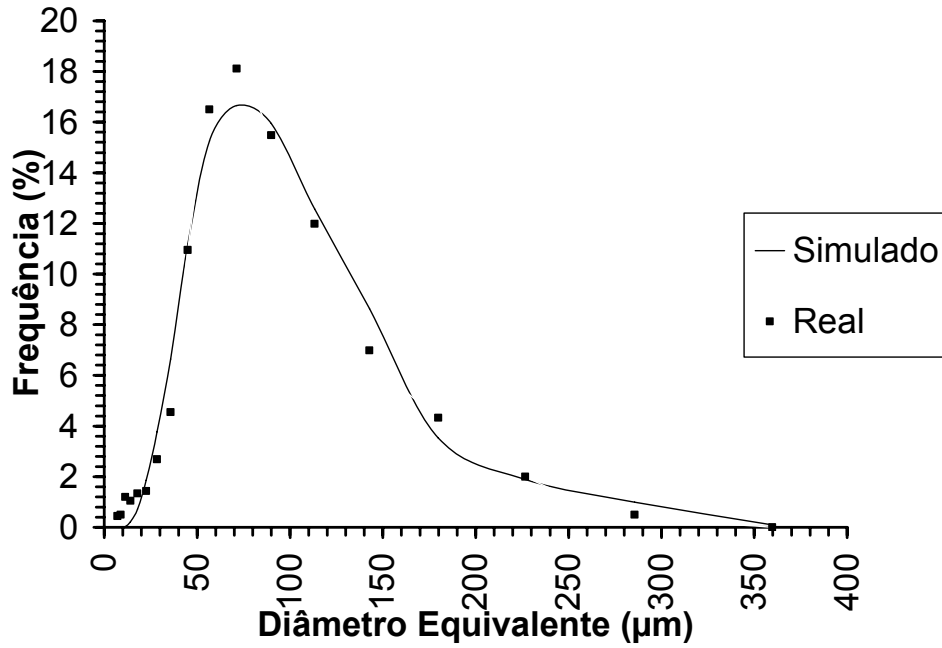


Figura 51: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 12 minutos de granulação.

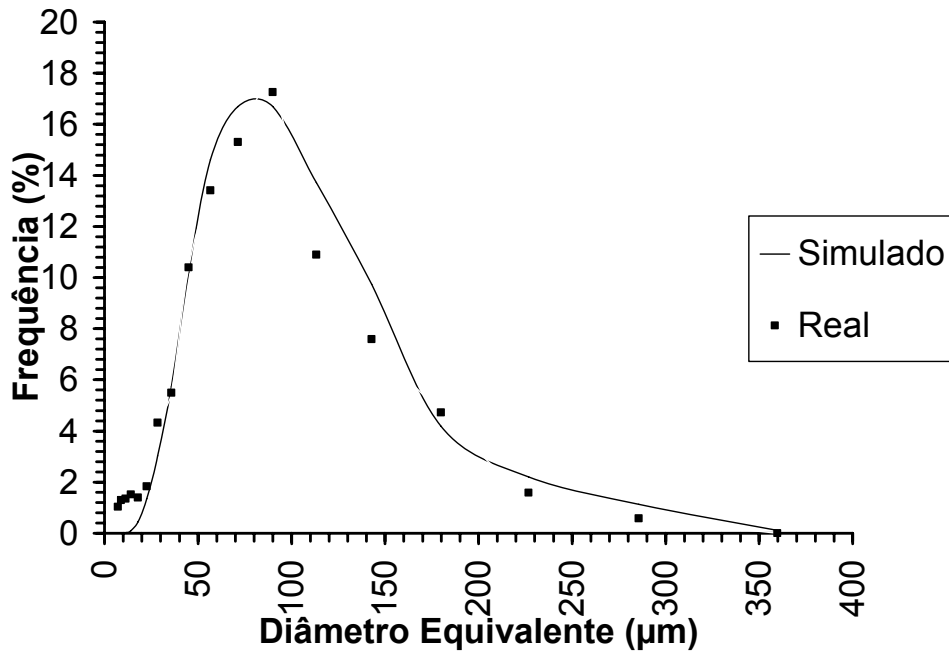


Figura 52: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 16 minutos de granulação.

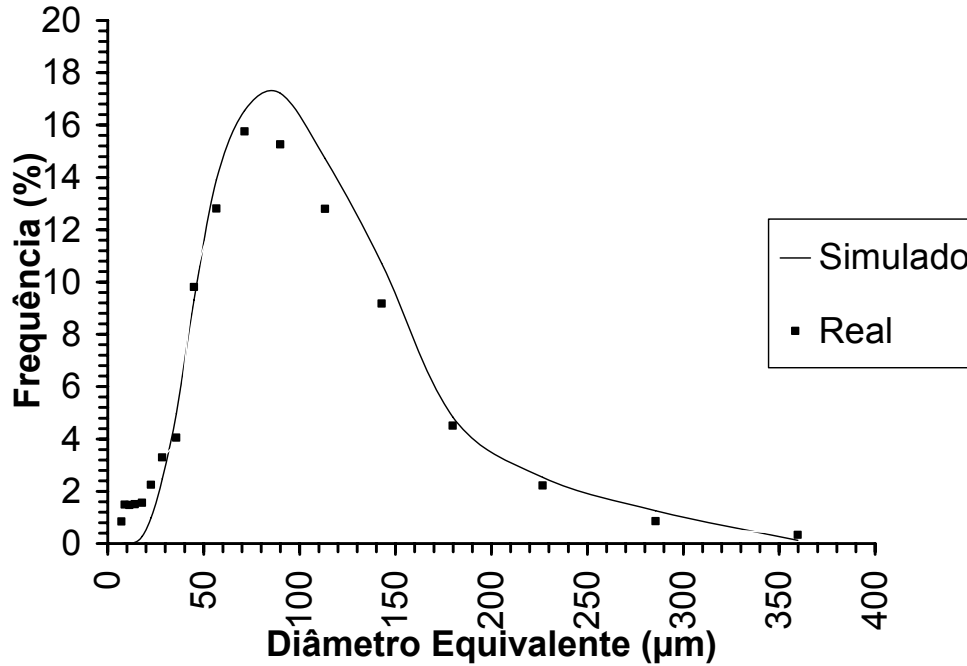


Figura 53: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras de 49 a 53, que o “kernel” número 2 apresentou um aparente bom ajuste para o tempo de 4 minutos e maiores desvios para os demais tempos. Observa-se um menor desvio nos picos do que para o “kernel” número 1, entretanto, a partir de 8 minutos de granulação, a cauda direita da distribuição simulada se mantém um pouco deslocada para a direita, indicando uma dificuldade deste “kernel” em simular o aparecimento de partículas grandes. A Figura 54 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

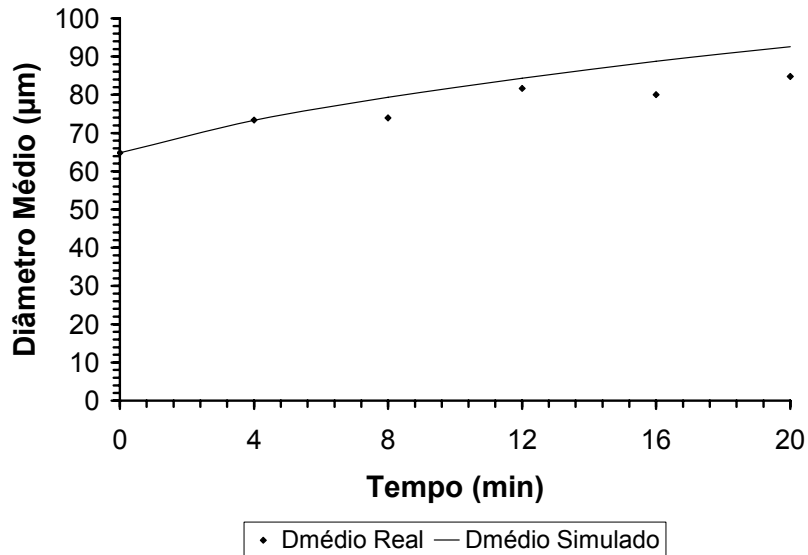


Figura 54: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 2, com o tempo.

Fica mais explícito na Figura 54 a incapacidade deste “kernel” em determinar a frequência de partículas grandes. Nota-se nesta figura que o presente “kernel” origina valores de diâmetro médio sempre acima dos valores reais, a partir de 8 minutos, sendo o maior desvio aos 16 minutos de granulação. A Figura 55 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e a obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 2.

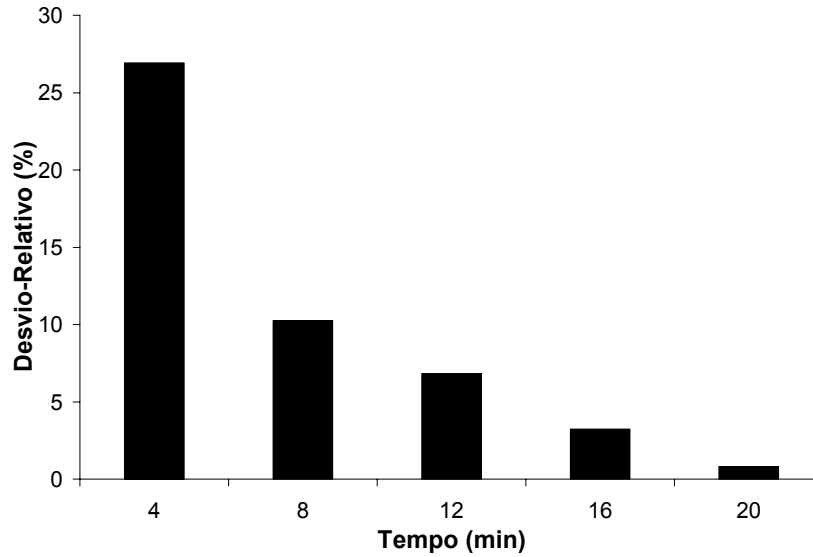


Figura 55: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 2.

Observa-se, na Figura 55, que o “kernel” número 2 apresentou menores desvios do número total de partículas, em cada tempo, do que o “kernel” número 1. Novamente, o tempo de 4 minutos apresentou o maior desvio, sendo aceitáveis os desvios de 8 minutos em diante.

4.5.3. “Kernel” número 3

O kernel número 3 (Equação 55), foi proposto por SASTRY (1975), e favorece as colisões entre partículas pequenas.

$$\beta = \beta_0 \frac{(u^{2/3} + v^{2/3})}{(1/u + 1/v)} \quad (55)$$

A Tabela 16, apresenta o valor de β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo.

Tabela 16: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 3

Parâmetro	Valor
β_0 (min^{-1})	$8,6 \cdot 10^{-9}$
$QD(\beta_0)$	$2,5 \cdot 10^6$

Observa-se que este “kernel” apresentou um valor de $QD(\beta_0)$ muito superior aos outros 2 “kernel” anteriores, o que significa um ajuste muito pior. Nas Figuras de 56 a 60 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

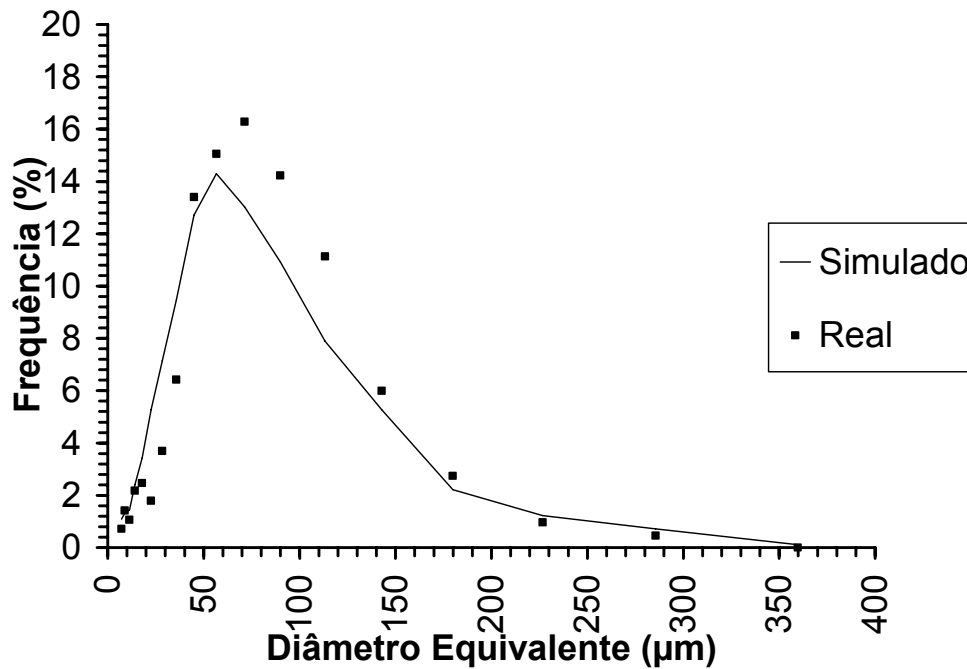


Figura 56: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 4 minutos de granulação.

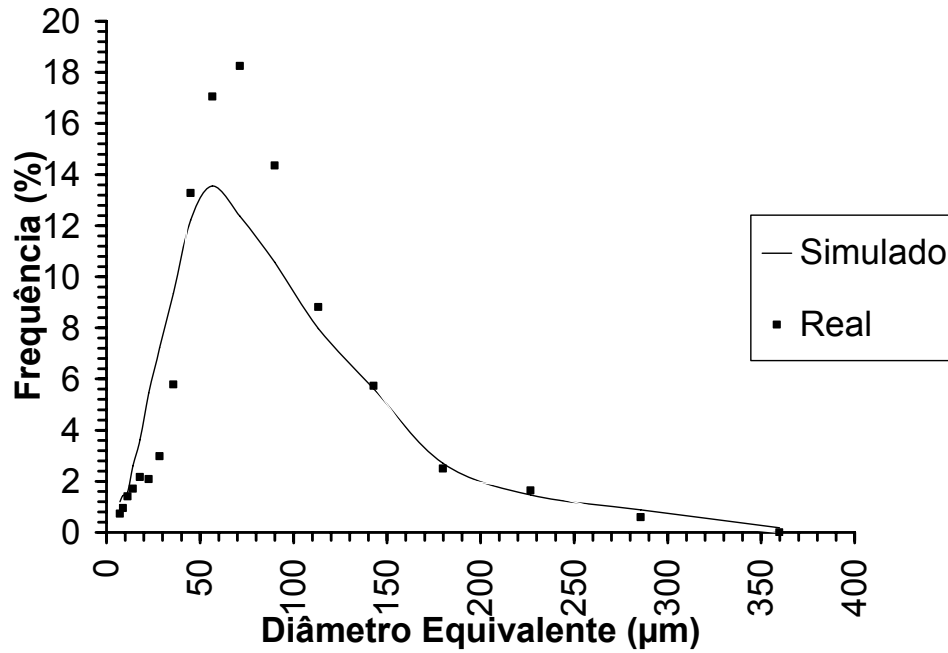


Figura 57: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 8 minutos de granulação.

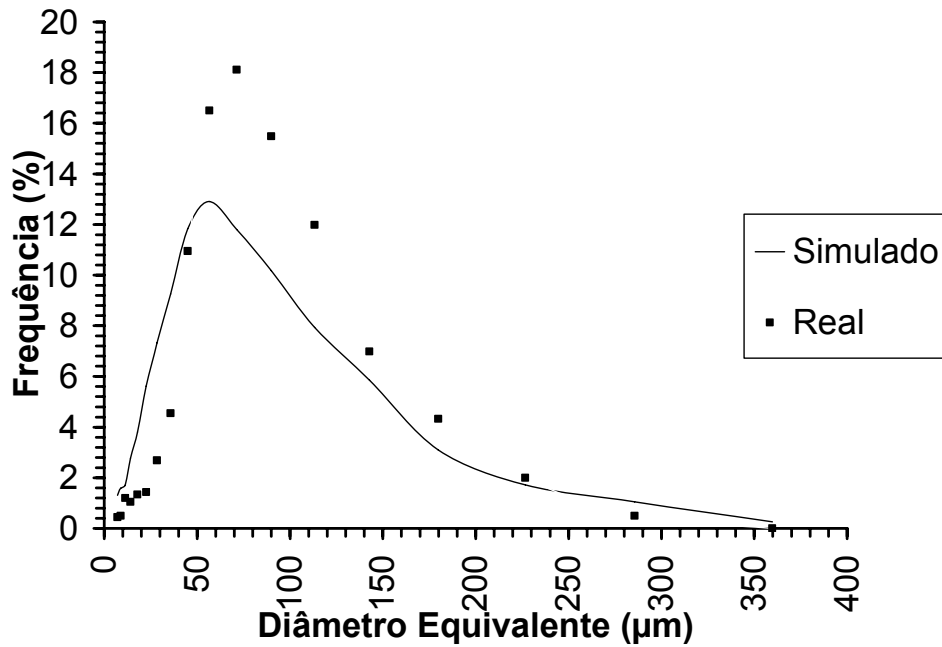


Figura 58: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 12 minutos de granulação.

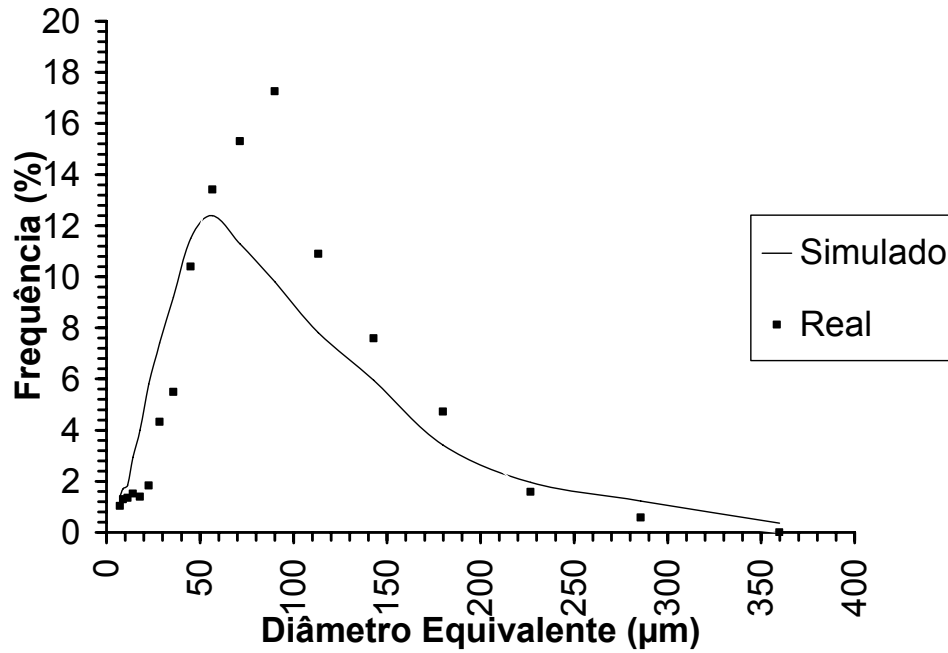


Figura 59: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 16 minutos de granulação.

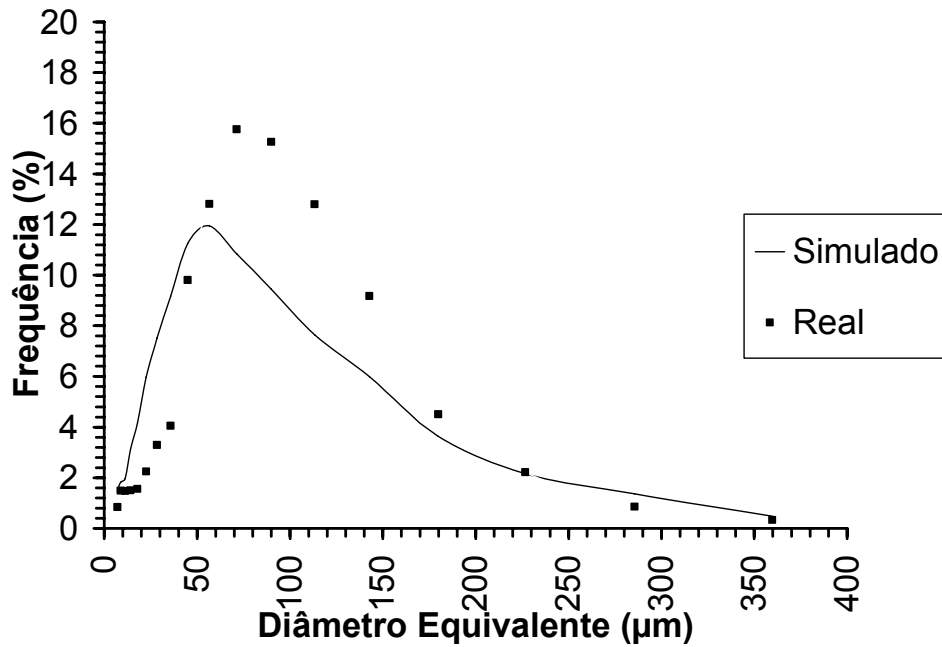


Figura 60: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras de 56 a 60, que o “kernel” número 3 apresentou um ajuste muito ruim para os dados. Apenas nos 8 minutos iniciais a distribuição obtida apresentou alguma semelhança com a distribuição experimental. Observa-se, neste caso, um deslocamento da distribuição para a esquerda, sendo que a distribuição experimental se desloca para a direita. A Figura 61 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

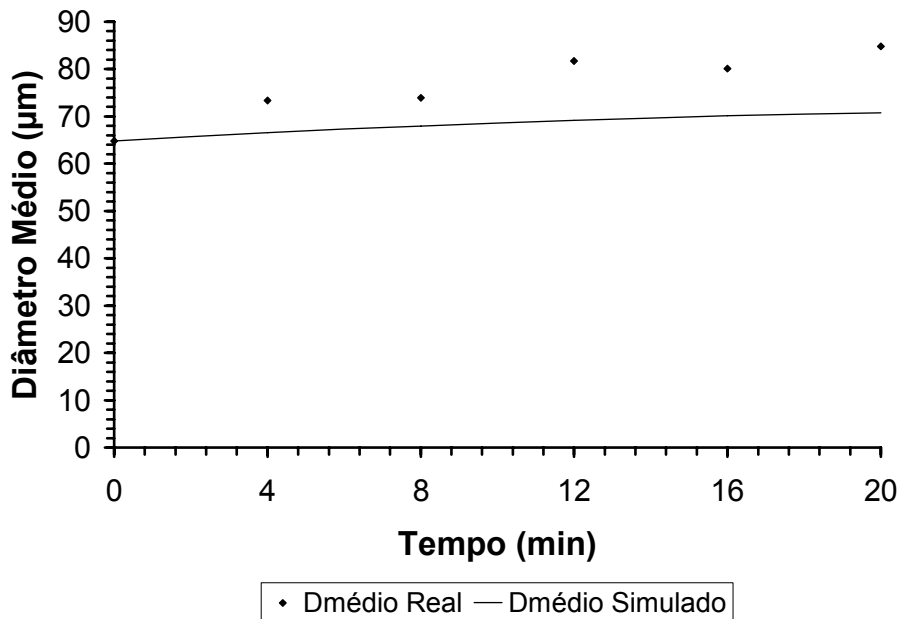


Figura 61: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 3, com o tempo.

É possível notar na Figura 61, que o “kernel” número 3 apresentou também grandes desvios em relação aos valores de diâmetro médio ao longo do tempo de granulação. Os diâmetros médios obtidos por simulação se situaram bem abaixo dos valores experimentais, e com uma taxa de crescimento menor. A Figura 62 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e a obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 3.

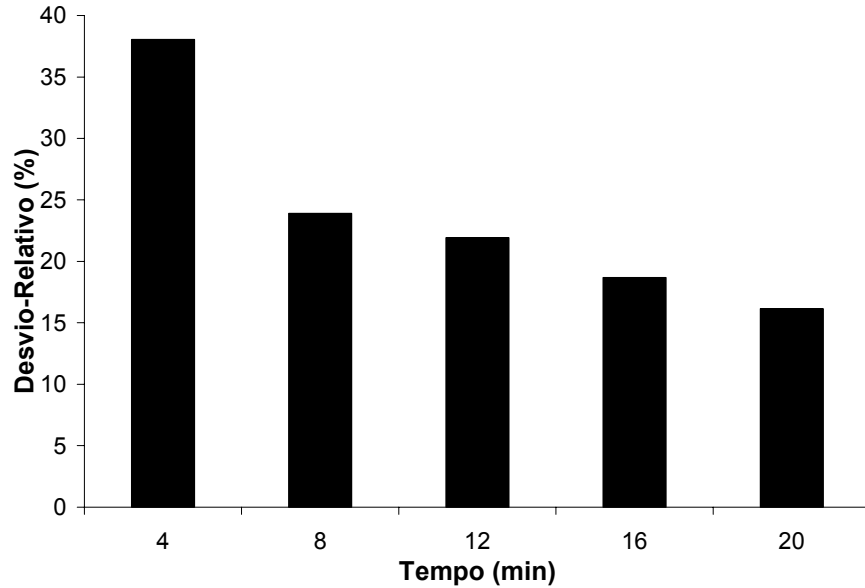


Figura 62: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 3.

Observa-se, na Figura 62, que os desvios são muito grandes em todos os intervalos de tempo, mas novamente, uma redução dos desvios com o tempo.

Por não representar as distribuições percentuais, a evolução do diâmetro médio com o tempo e o número de partículas total, com o tempo, pode-se concluir que o “kernel” número 3 não foi capaz de representar o processo de granulação do suco de goiaba em pó.

4.5.4. “Kernel” número 4

O “kernel” número 4, proposto por este trabalho, é dado pela Equação 56. Este “kernel” tende a favorecer as colisões em função do gradiente de tamanho das partículas envolvidas na colisão.

$$\beta = \beta_0 |u - v| \quad (56)$$

A Tabela 17, apresenta o valor de β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo.

Tabela 17: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 4

Parâmetro	Valor
β_0 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$QD(\beta_0)$	$6,6 \cdot 10^5$

Observa-se que este “kernel” apresentou um valor de $QD(\beta_0)$ menor do que o “kernel” número 1, mas maior do que o “kernel” número 2. Nas Figuras de 63 a 67 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

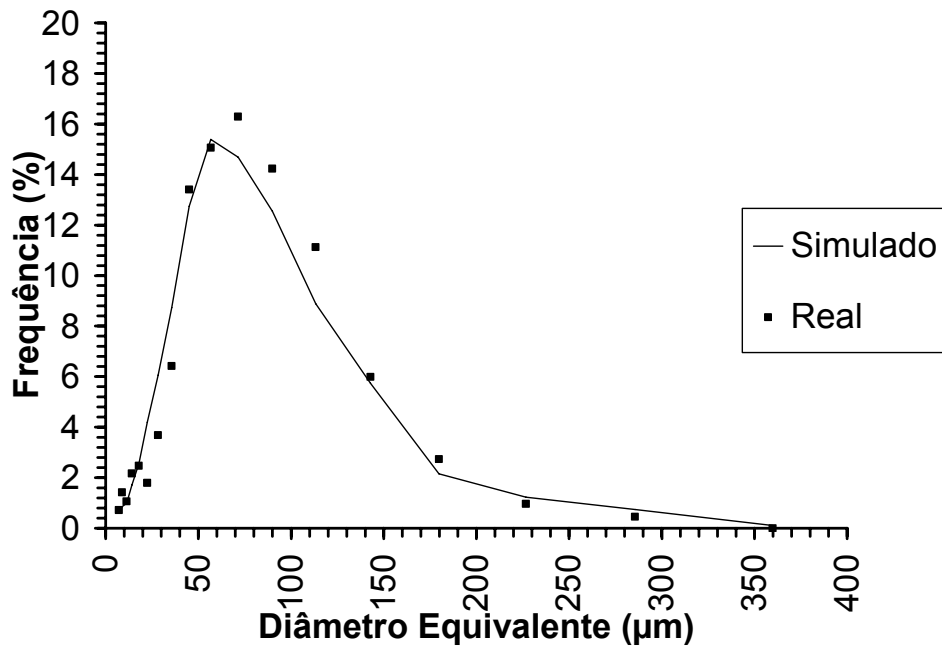


Figura 63: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 4 minutos de granulação.

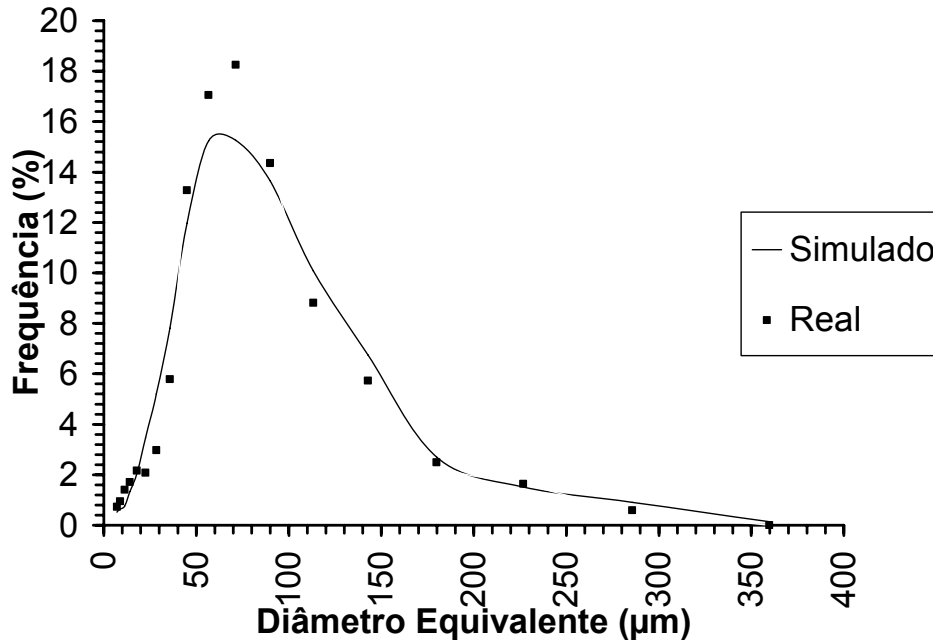


Figura 64: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 8 minutos de granulação.

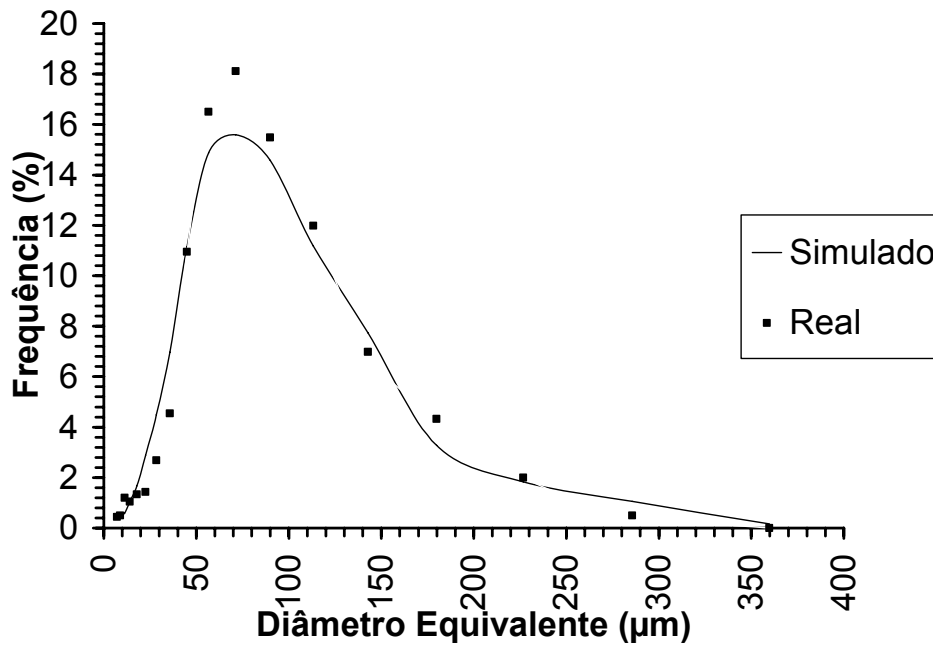


Figura 65: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 12 minutos de granulação.

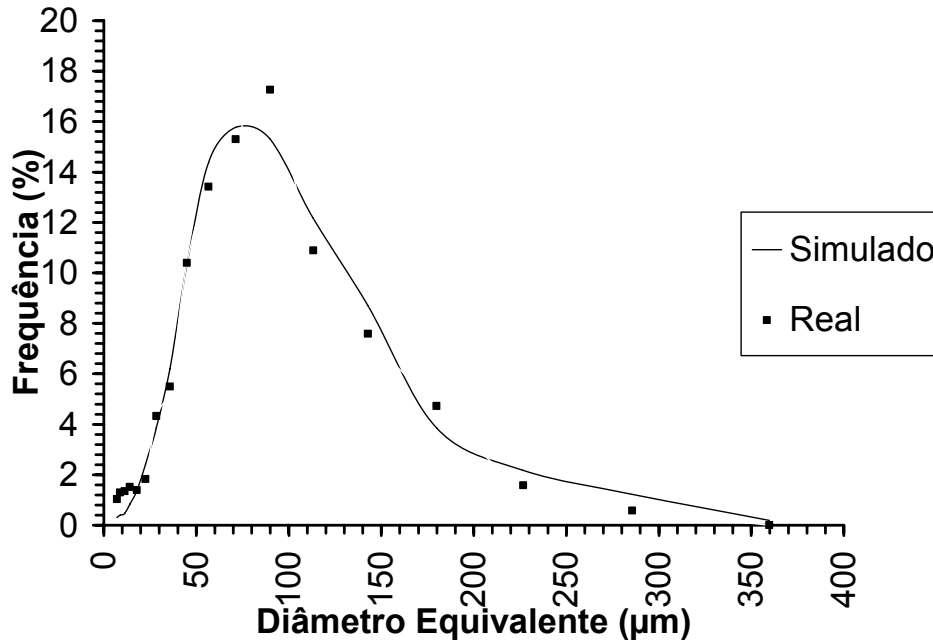


Figura 66: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 16 minutos de granulação.

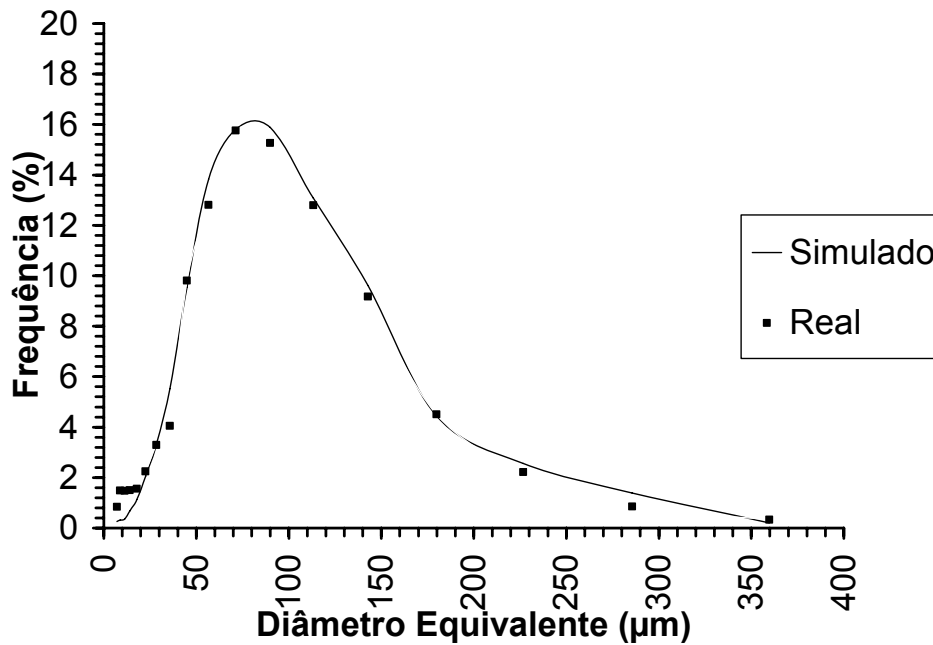


Figura 67: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras de 63 a 67, que o “kernel” número 4 apresentou um bom ajuste para todos os dados, inclusive para o tempo de 16 minutos de granulação. Nota-se que, com este “kernel”, existe uma dificuldade no ajuste dos dados de diâmetros pequenos, a partir de 16 minutos. A Figura 68 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

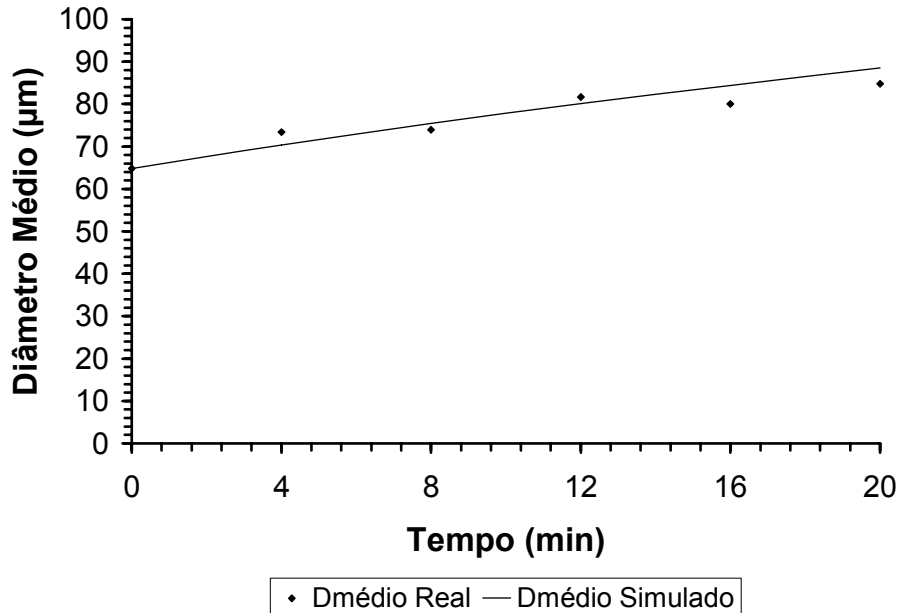


Figura 68: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 4, com o tempo.

Pela análise da Figura 68, nota-se que o “kernel” também apresentou um aparente bom ajuste para a evolução do diâmetro médio em função do tempo de granulação. A Figura 69 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e a obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 4.

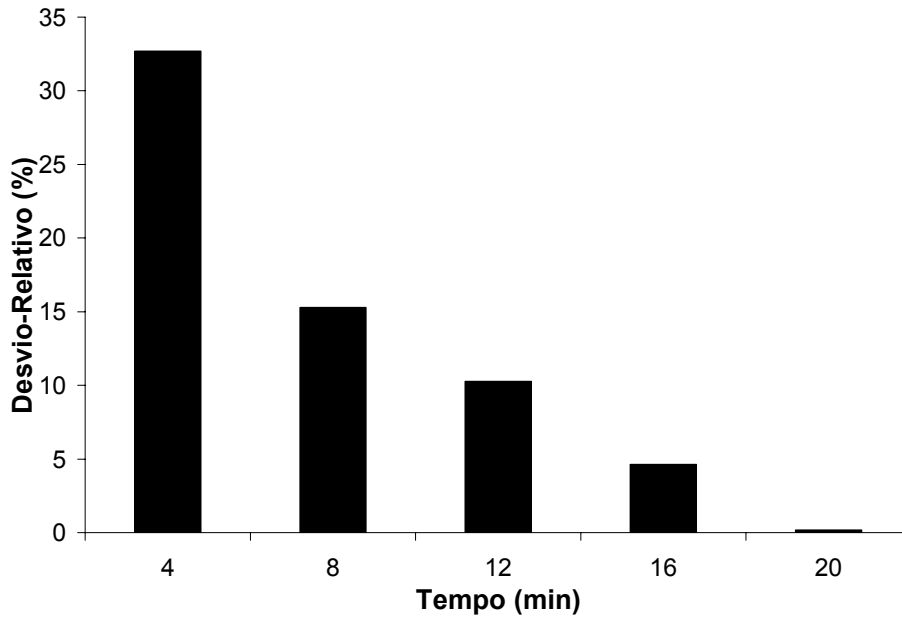


Figura 69: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 4.

Observa-se, na Figura 69, que, novamente, o desvio no tempo de 4 minutos é muito elevado, sendo reduzido nos outros intervalos.

4.5.5. “Kernel” número 5

O “kernel” número 5 foi proposto por GOLOVIN (1963) e é dado pela Equação 57. Este “kernel” tende a favorecer as colisões entre partículas pequenas e médias.

$$\beta = \beta_0 \frac{(u-v)^2}{(u+v)} \quad (57)$$

A Tabela 18, apresenta o valor de β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo.

Tabela 18: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 5

Parâmetro	Valor
β_0 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	$5,7 \cdot 10^{-7}$
$QD(\beta_0)$	$5,5 \cdot 10^5$

Observa-se que este “kernel” apresentou um valor de $QD(\beta_0)$ menor do que todos os “kernels” anteriores. Nas Figuras de 70 a 74 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

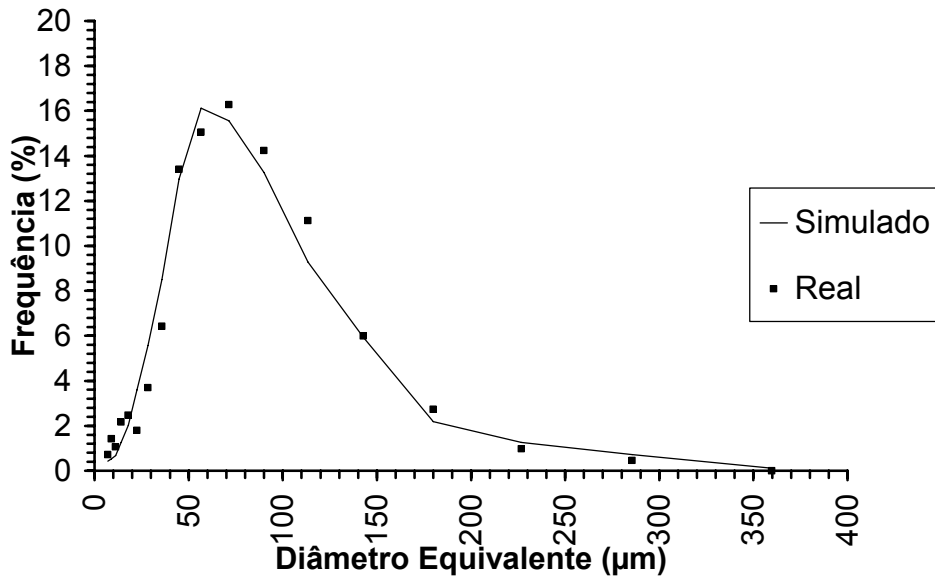


Figura 70: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 4 minutos de granulação.

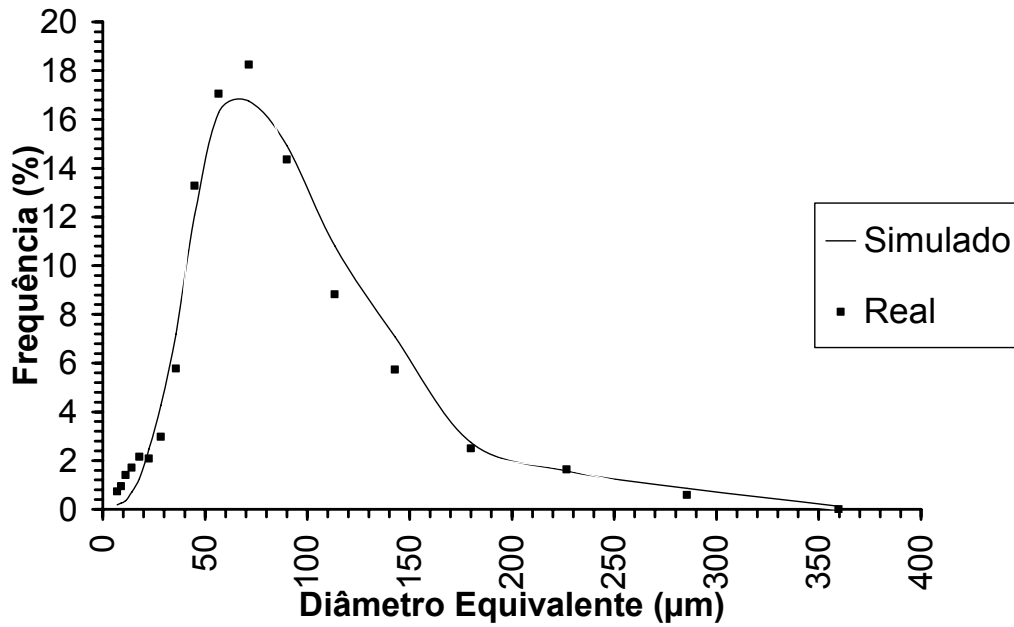


Figura 71: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 8 minutos de granulação.

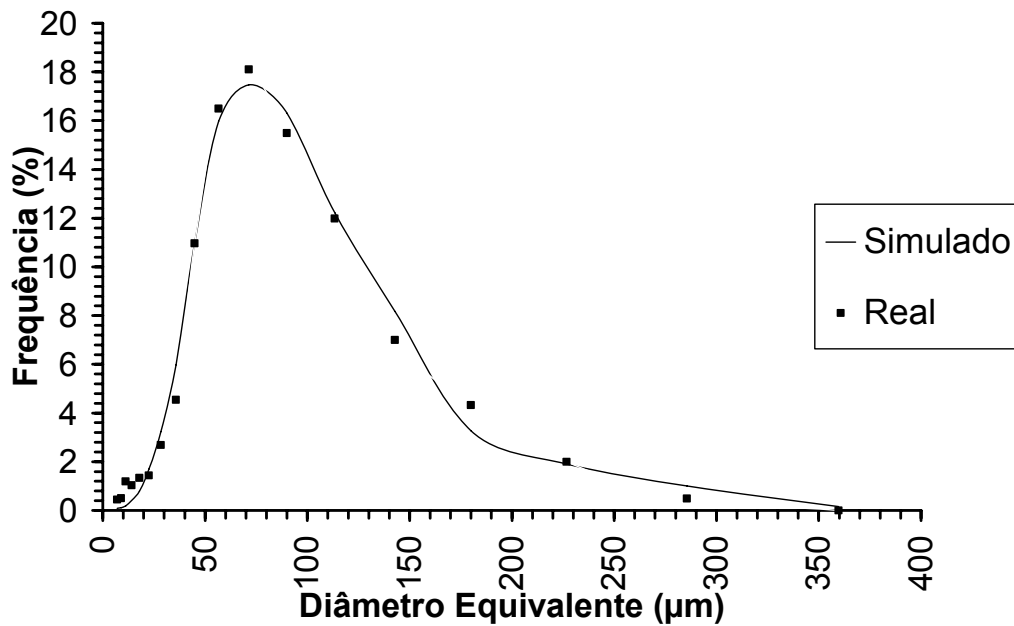


Figura 72: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 12 minutos de granulação.

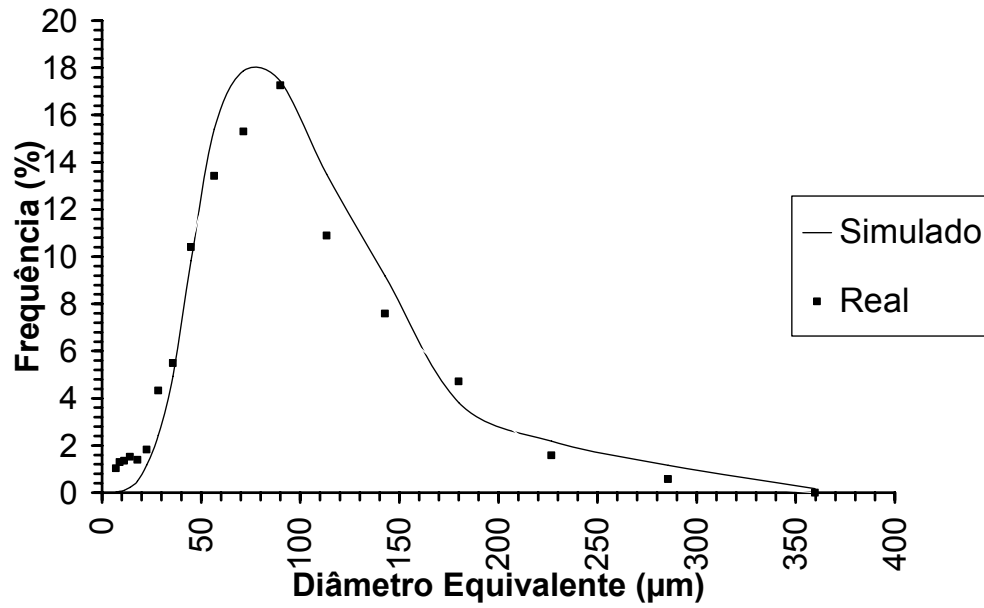


Figura 73: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 16 minutos de granulação.

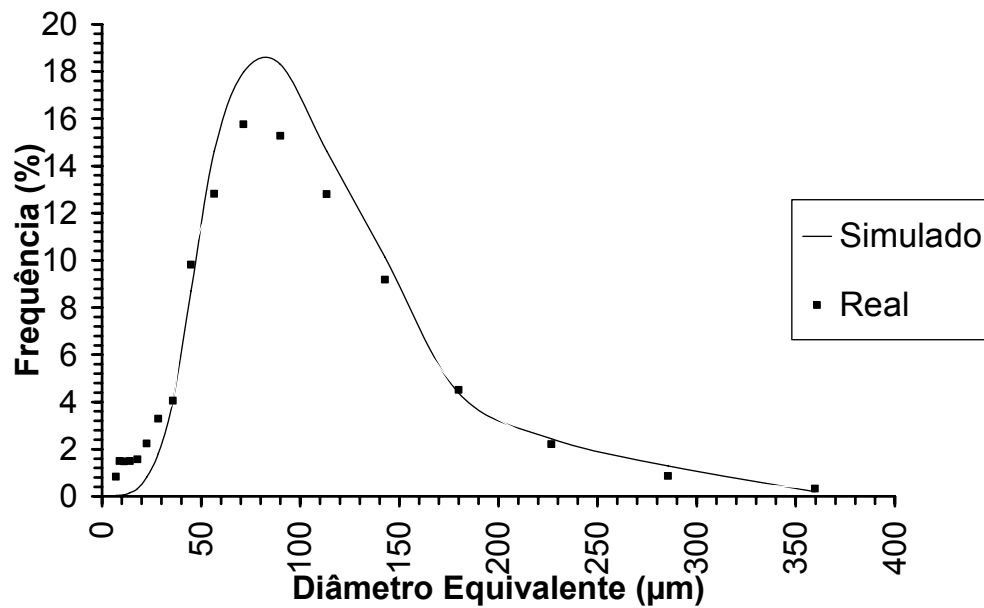


Figura 74: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 5, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras 70 a 74, que o “kernel” número 5 apresentou um aparente bom ajuste para todos os dados, entretanto, é notória a sua dificuldade na simulação dos dados situados na cauda esquerda da distribuição. Este “kernel” propicia um melhor ajuste dos picos do que os demais “kernels”. A Figura 75 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

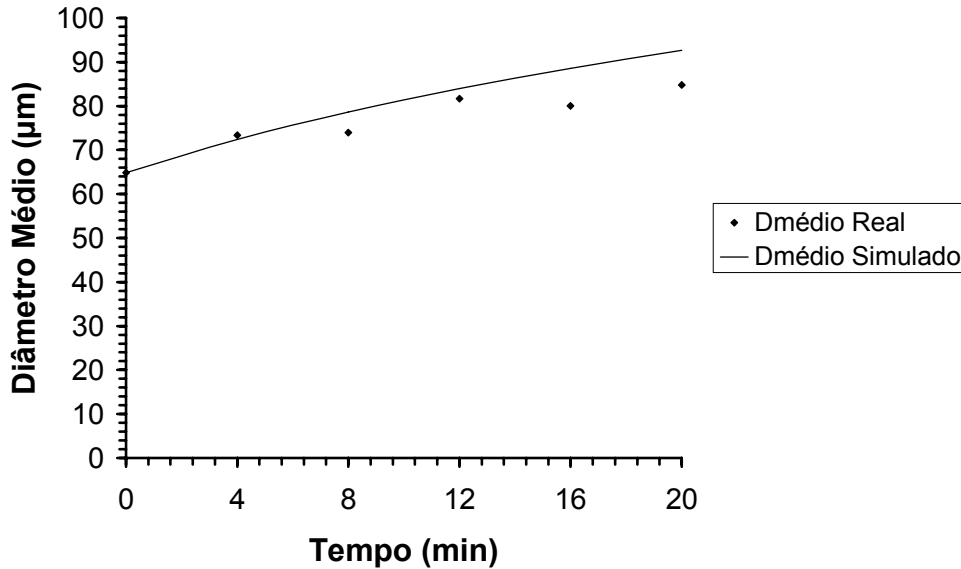


Figura 75: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 5, com o tempo.

Pela análise da Figura 75, nota-se que o “kernel” 5, de uma maneira geral, propiciou valores de diâmetro médio superiores aos obtidos experimentalmente. Nota-se, entretanto, que o desvio máximo é de apenas 11%, para o tempo de 16 minutos, o que significa um bom ajuste. A Figura 76 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e o obtido por simulação, utilizando o “kernel” número 5.

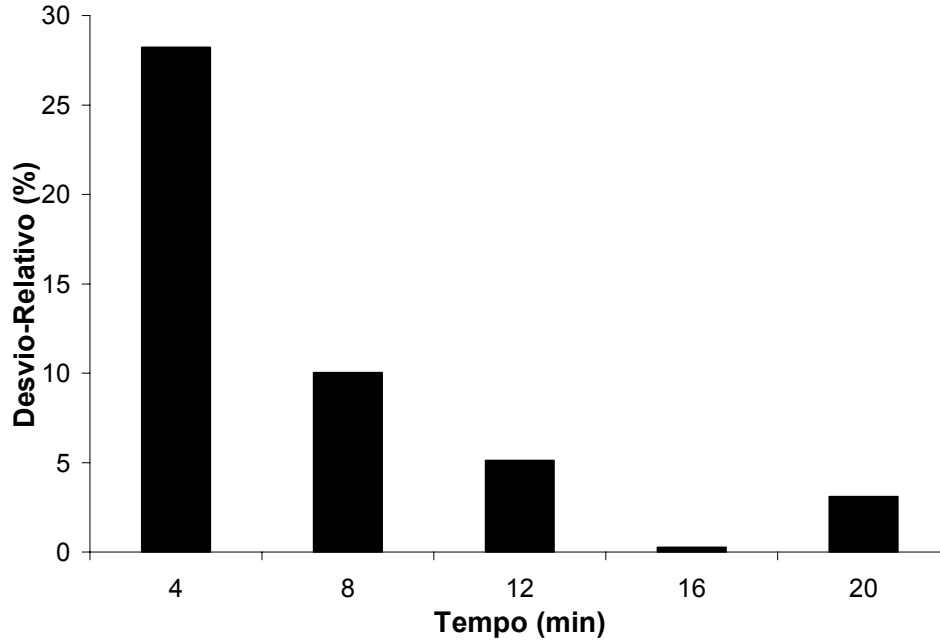


Figura 76: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 5.

Observa-se, na Figura 76, que, novamente, o desvio no tempo de 4 minutos é muito elevado, sendo reduzido nos outros intervalos. É importante notar que este “kernel” propiciou o menor desvio para o tempo de 16 minutos.

4.5.6. “Kernel” número 6

O “kernel” número 6 foi proposto por FRIEDLANDER (1977) e é dado pela Equação 58. Este “kernel” tende a favorecer as colisões entre partículas pequenas.

$$\beta = \beta_0 \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right)^{1/2} (u^{1/3} + v^{1/3})^2 \quad (58)$$

A Tabela 19, apresenta o valor de β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo.

Tabela 19: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 6

Parâmetro	Valor
β_0 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-1/6}$)	$8,6 \cdot 10^{-7}$
$QD(\beta_0)$	$7,6 \cdot 10^5$

Observa-se que este “kernel” apresentou um valor de $QD(\beta_0)$ menor apenas do que o obtido para o “kernel” número 3. Nas Figuras 77 a 81 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

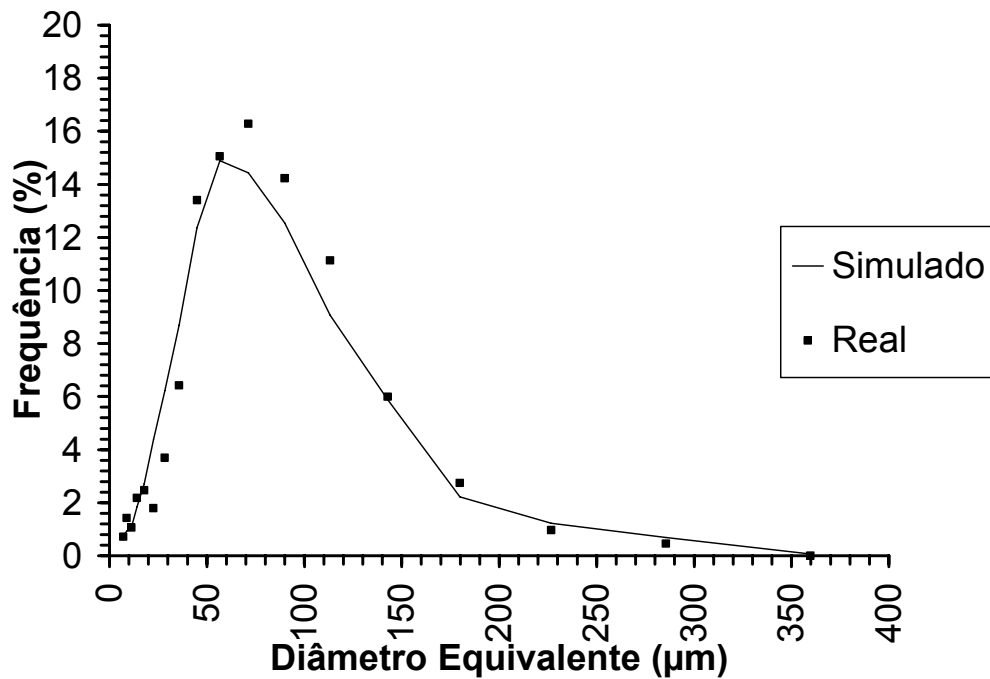


Figura 77: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 4 minutos de granulação.

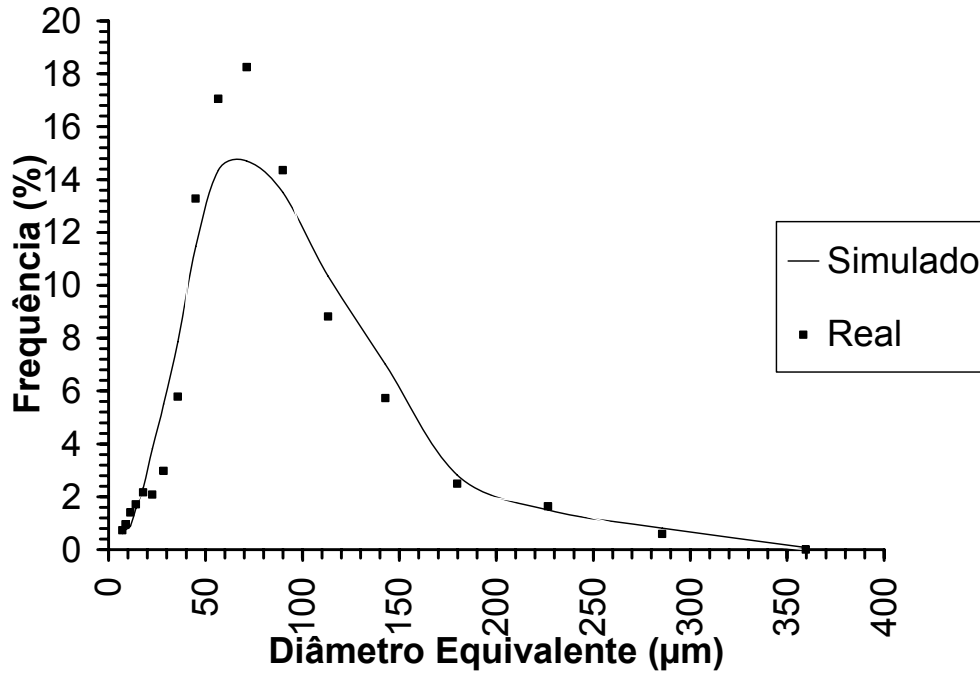


Figura 78: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 8 minutos de granulação.

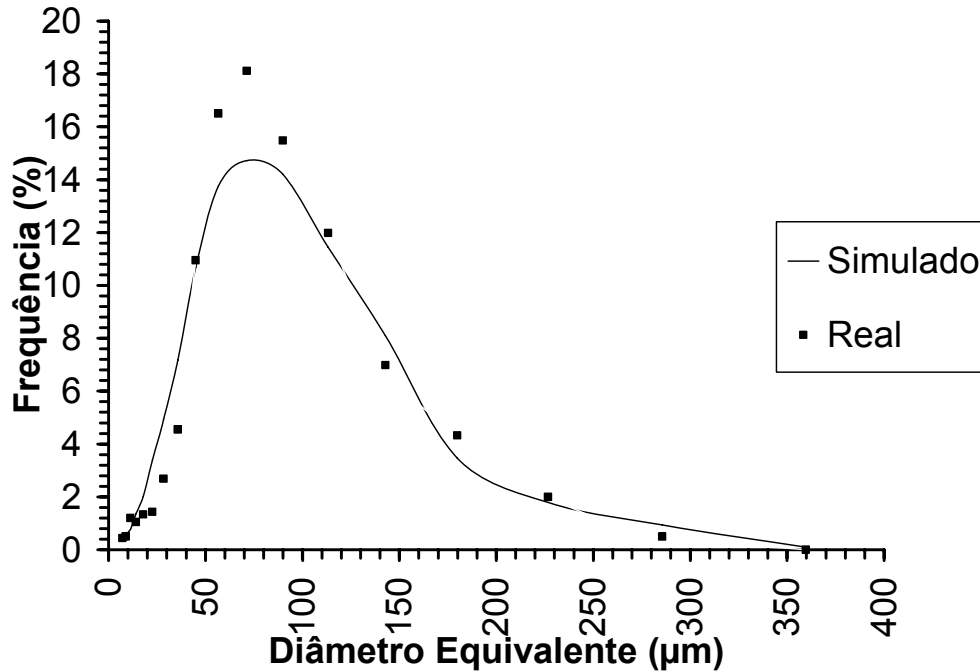


Figura 79: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 12 minutos de granulação.

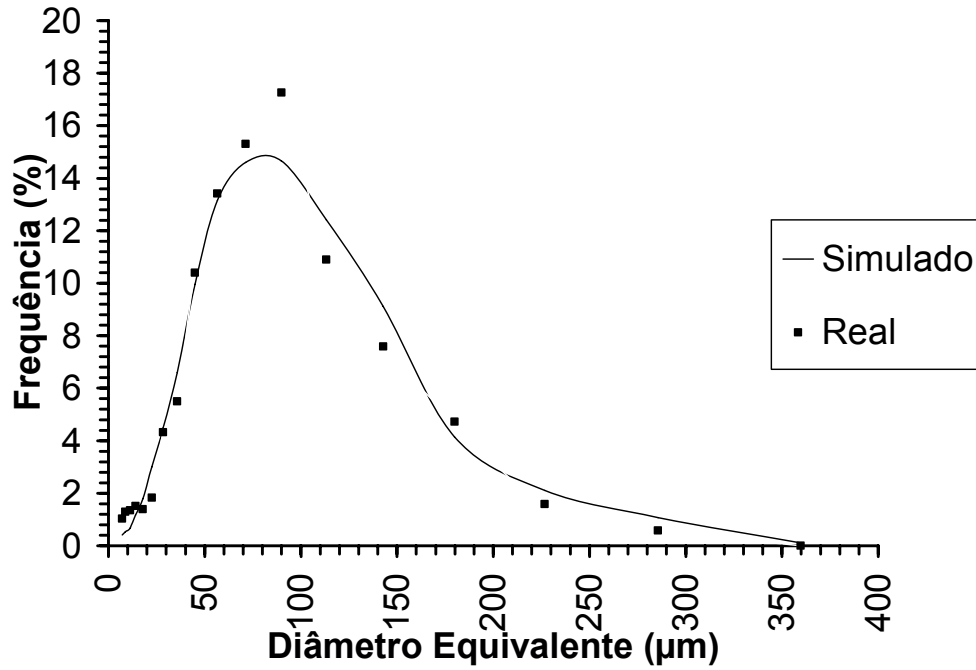


Figura 80: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 16 minutos de granulação.

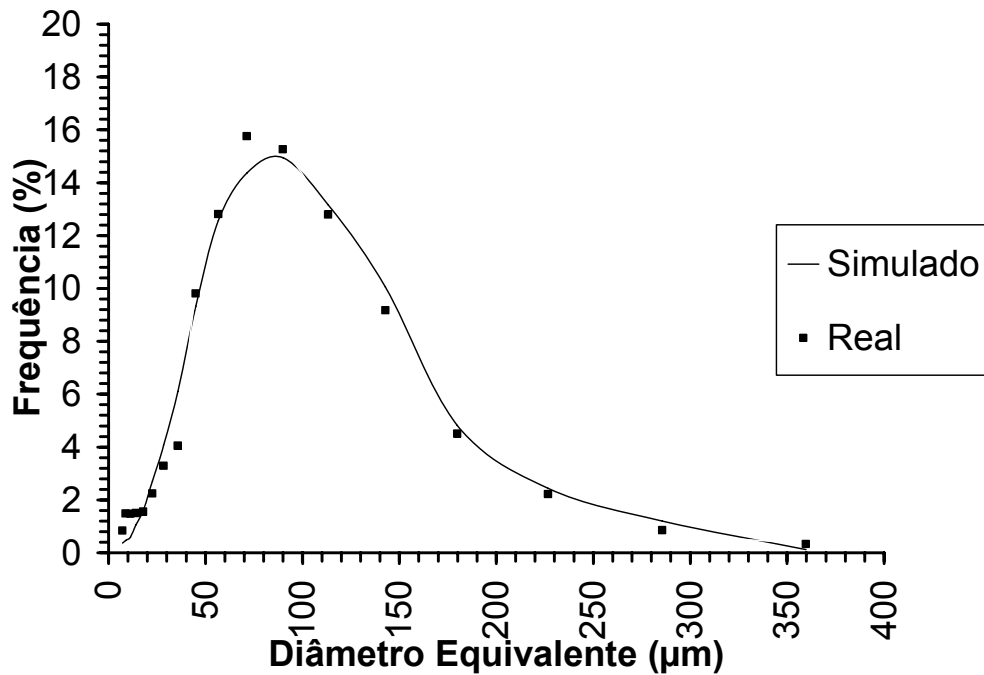


Figura 81: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras 77 a 81, que o “kernel” número 6 apresentou, à exceção do tempo de 20 minutos, uma dificuldade na obtenção dos picos da distribuição. A Figura 82 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

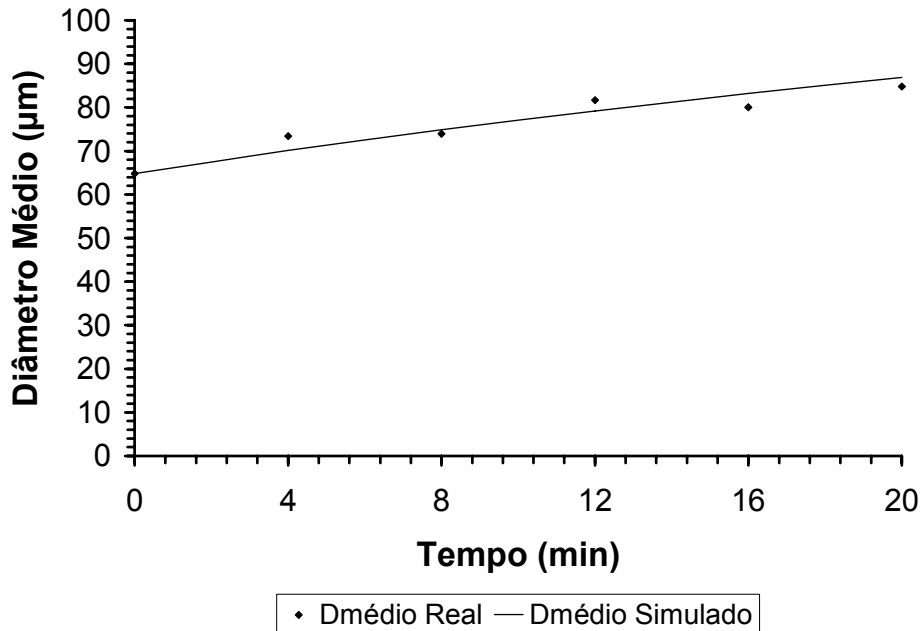


Figura 82: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 6, com o tempo.

Pela análise da Figura 82, nota-se que o “kernel” propiciou valores simulados bem próximos aos obtidos experimentalmente para o diâmetro médio. A Figura 83 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e a obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 6.

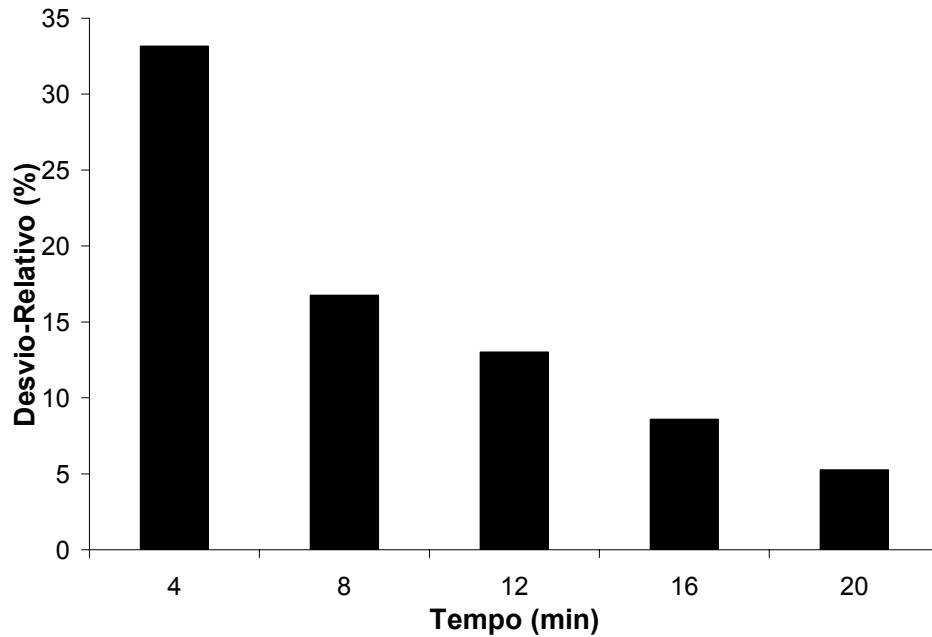


Figura 83: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 6.

Observa-se, na Figura 83, que este “kernel” proporcionou um desvio no tempo de 4 minutos muito elevado, cerca de 33%, sendo reduzido nos demais intervalos.

4.5.7. “Kernel” número 7

O “kernel” número 7 foi proposto por FRIEDLANDER (1977) e é dado pela Equação 59. Este “kernel” tende a favorecer as colisões entre partículas pequenas.

$$\beta = \beta_0 \left(\frac{1}{u^{1/3}} + \frac{1}{v^{1/3}} \right) (u^{1/3} + v^{1/3}) \quad (59)$$

A Tabela 20, apresenta o valor de β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo.

Tabela 20: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 7

Parâmetro	Valor
β_0 (min^{-1})	$2,6 \cdot 10^{-6}$
$QD(\beta_0)$	$7,2 \cdot 10^5$

Observa-se que este “kernel” apresentou um valor de $QD(\beta_0)$ um pouco menor do que o obtido para o “kernel” número 6. Nas Figuras 84 a 88 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

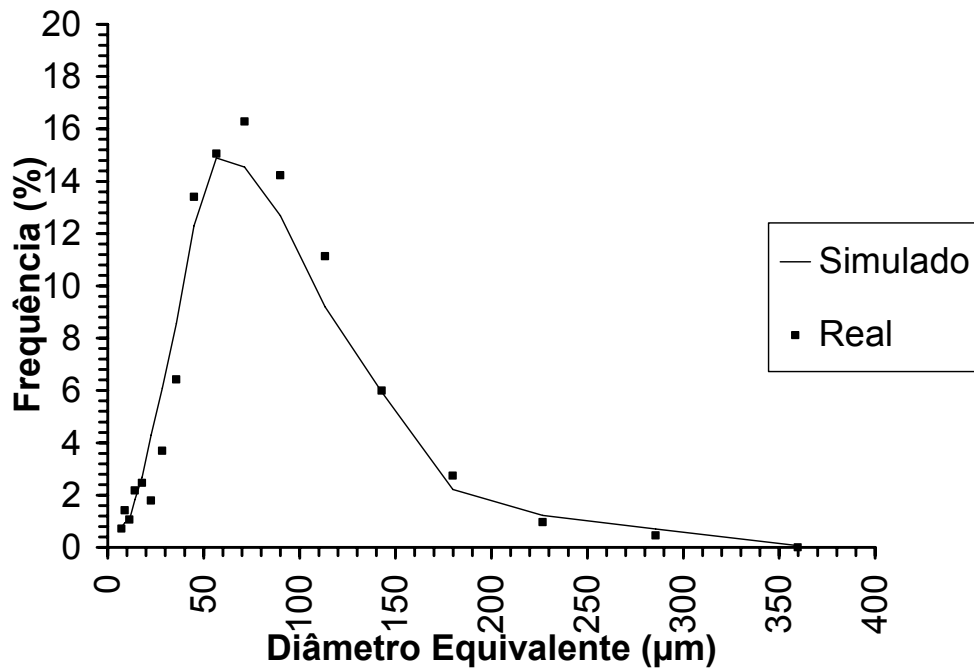


Figura 84: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 4 minutos de granulação.

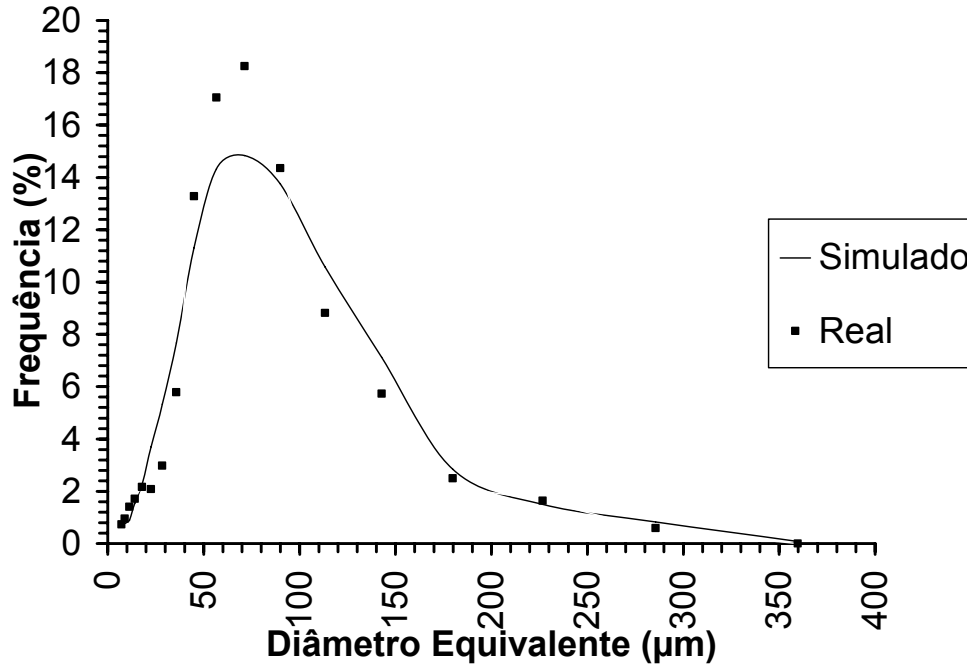


Figura 85: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 8 minutos de granulação.

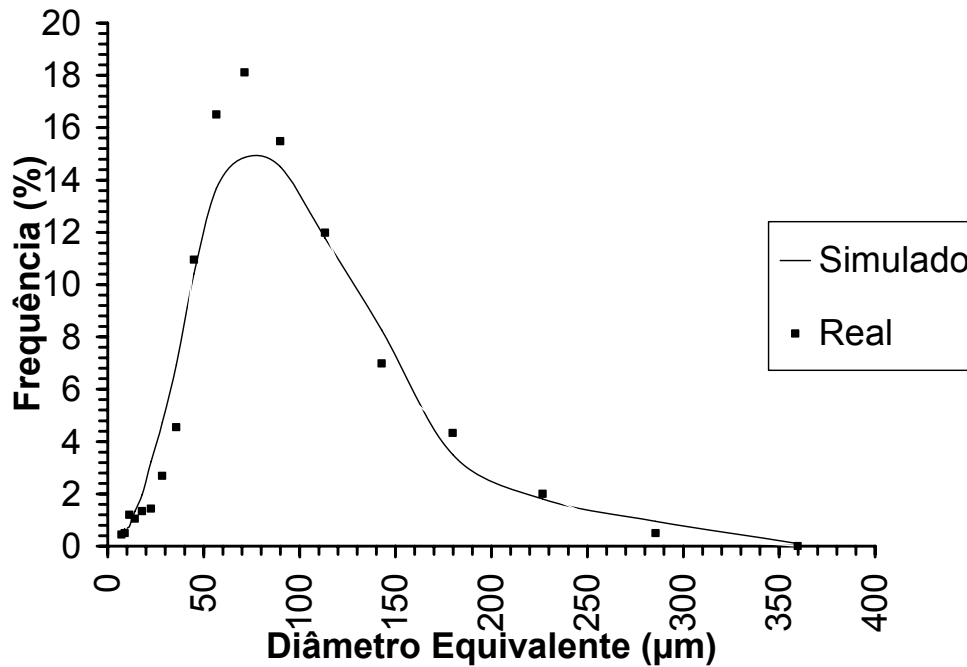


Figura 86: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 12 minutos de granulação.

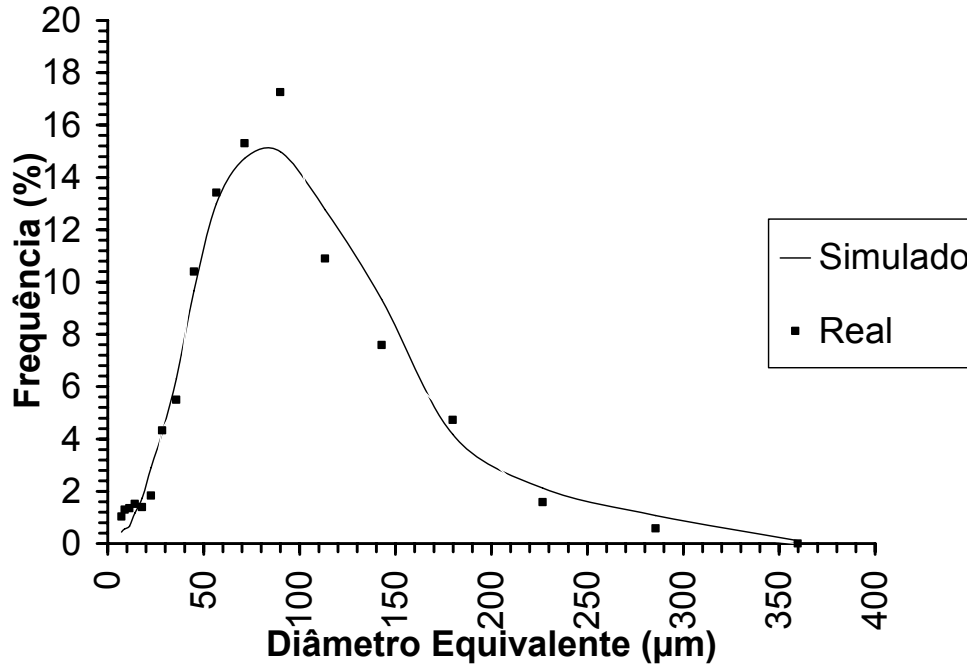


Figura 87: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 16 minutos de granulação.

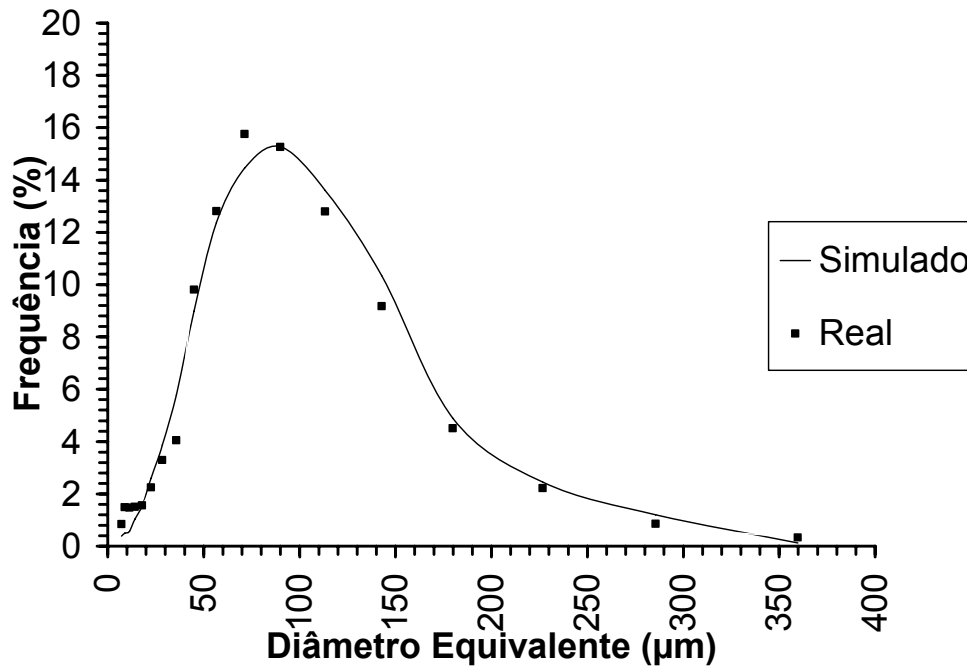


Figura 88: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras 84 a 88, que o “kernel” número 7 apresentou resultados, para as distribuições percentuais, muito semelhantes aos obtidos pelo “kernel” número 6, inclusive na dificuldade na obtenção dos picos da distribuição. A Figura 89 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

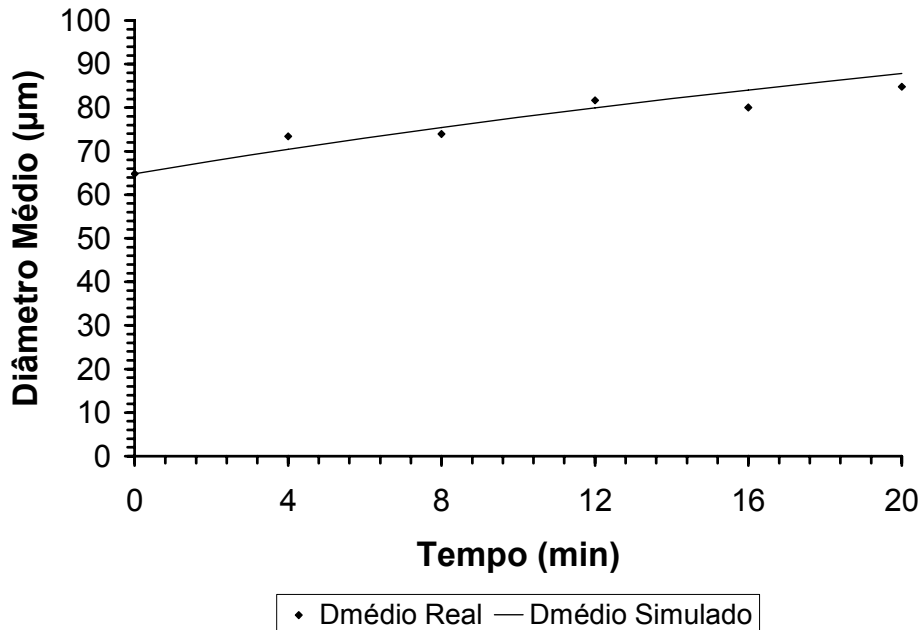


Figura 89: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 7, com o tempo.

Pela análise da Figura 89, nota-se que o “kernel” propiciou um aparente bom ajuste para os valores de diâmetro médio. A Figura 90 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e a obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 7.

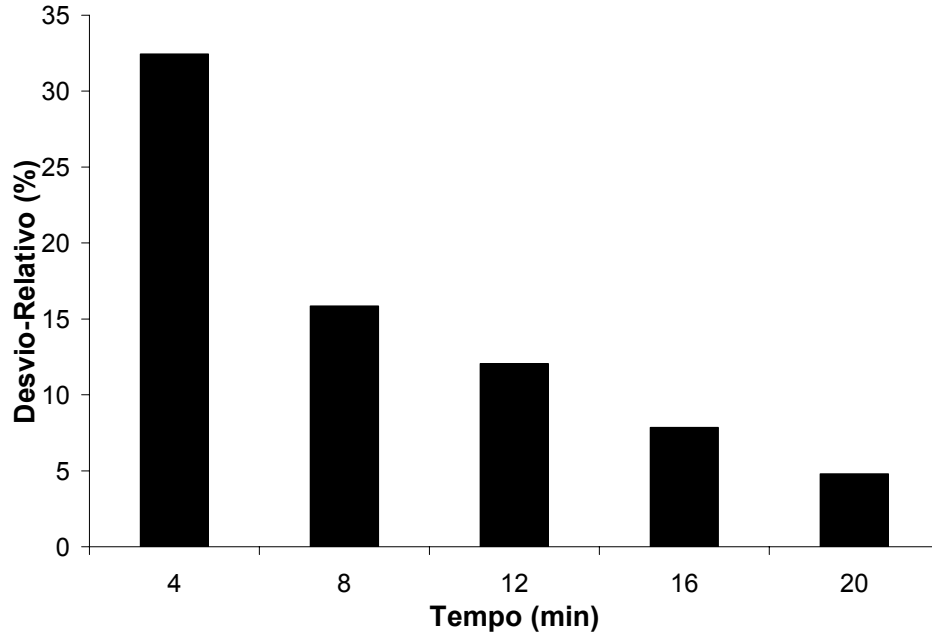


Figura 90: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 7.

Observa-se, na Figura 90, que, novamente este “kernel” proporcionou resultados semelhantes aos obtidos pelo “kernel” número 6, com um desvio no tempo de 4 minutos muito elevado, cerca de 33%, sendo reduzido nos demais intervalos.

4.5.8. “Kernel” número 8

O “kernel” número 8 foi proposto por HOUNSLOW (1998) citado por TAN et al. (2006a) e é dado pela Equação 60. Este “kernel” tende a favorecer as colisões entre partículas pequenas e grandes.

$$\beta_{i,j} = \beta_0(t)(u+u)^2 \sqrt{\frac{1}{u^3} + \frac{1}{v^3}} \quad (60)$$

A Tabela 21, apresenta o valor de β_0 e o respectivo valor de $QD(\beta_0)$ mínimo.

Tabela 21: Valor de $QD(\beta_0)$ mínimo e valor de β_0 encontrado para o “kernel” número 8.

Parâmetro	Valor
β_0 (min^{-1})	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$QD(\beta_0)$	$6,4 \cdot 10^5$

Observa-se que este “kernel” apresentou um valor de $QD(\beta_0)$ menor do que os obtidos para os “kernels” número 1, 3, 4, 6 e 7. Nas Figuras 91 a 95 tem-se as distribuições obtidas por simulação e as determinadas experimentalmente, para os tempos de 4, 8, 12, 16 e 20 minutos, respectivamente.

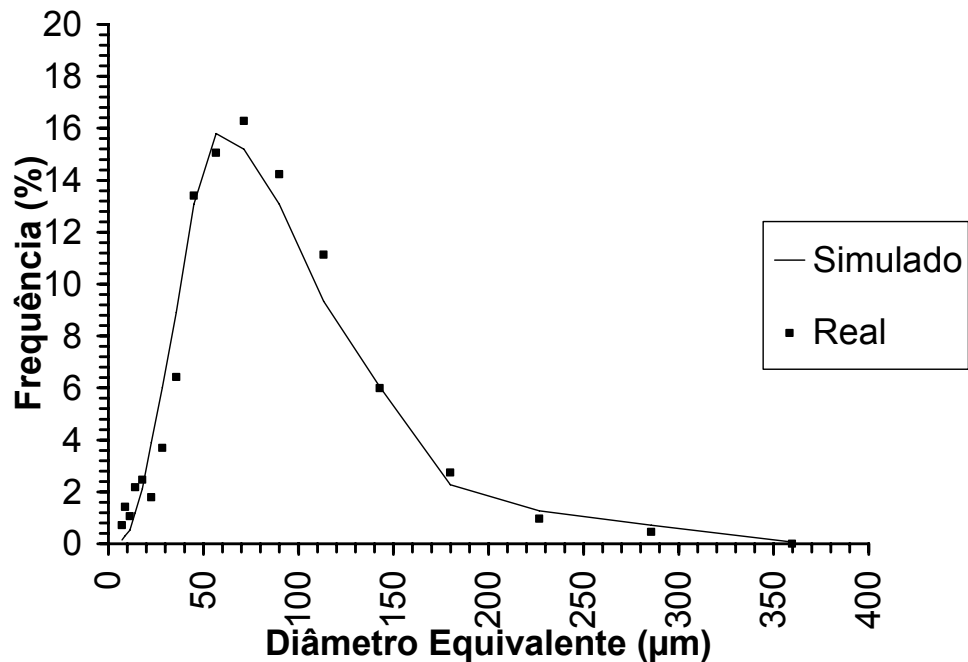


Figura 91: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 4 minutos de granulação.

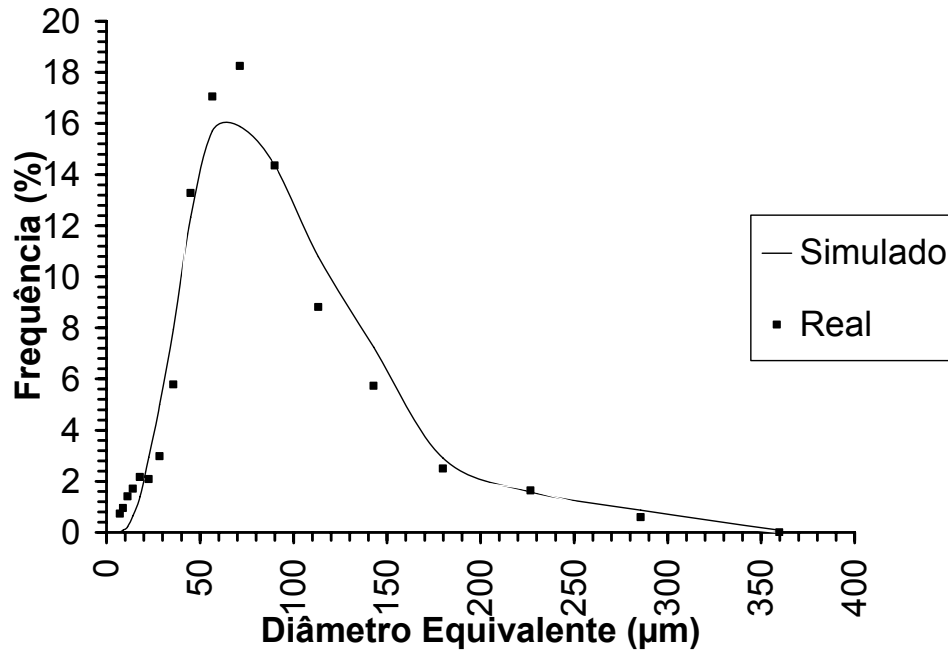


Figura 92: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 8 minutos de granulação.

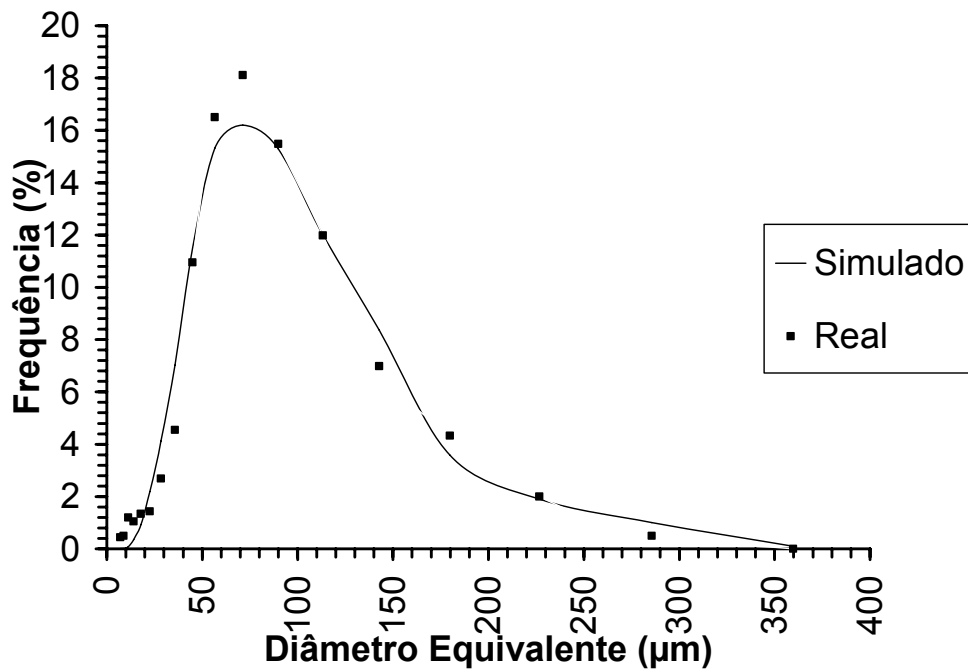


Figura 93: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 12 minutos de granulação.

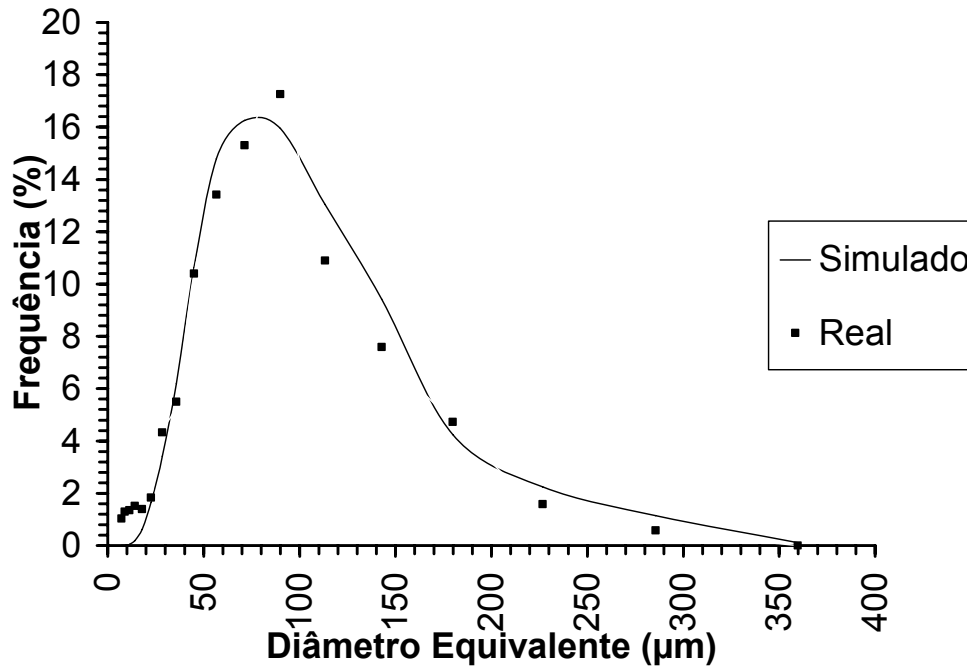


Figura 94: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 16 minutos de granulação.

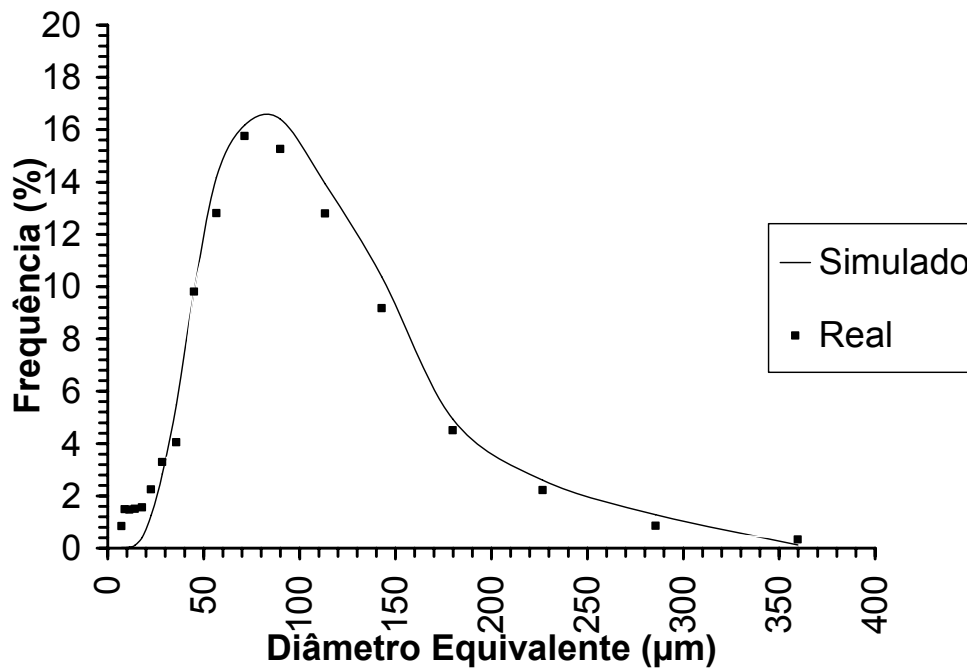


Figura 95: Distribuição percentual real e obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8, para o tempo de 20 minutos de granulação.

Pode-se observar nas Figuras 91 a 95, que o “kernel” número 8 apresentou resultados bons para a distribuição percentual. Nota-se maiores desvios das freqüências nos intervalos menores do que 50 μm . A Figura 96 mostra a evolução do diâmetro médio real e o obtido.

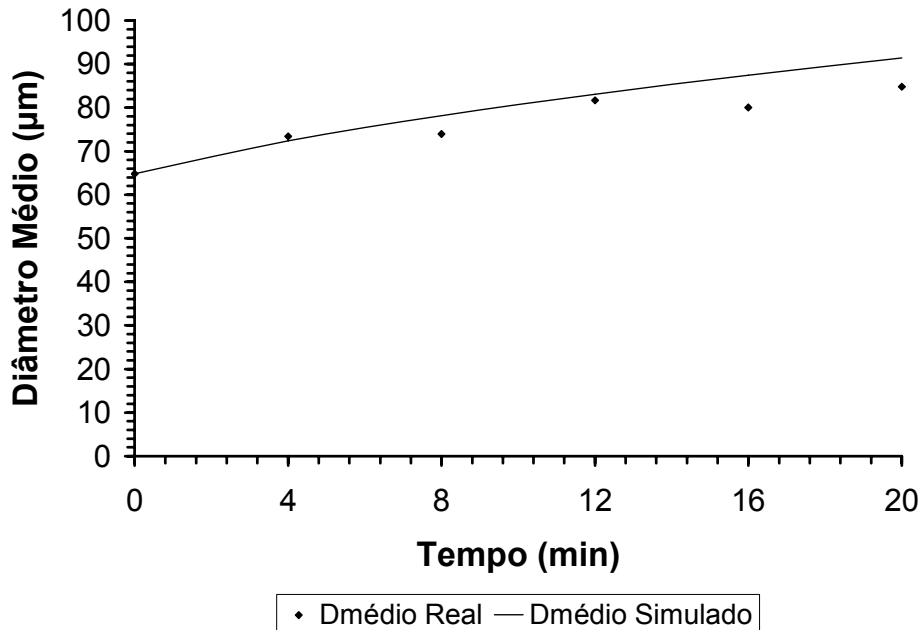


Figura 96: Evolução do diâmetro médio real e simulado utilizando o “kernel” número 8, com o tempo.

Pela análise da Figura 96, nota-se que, assim como o “kernel” número 8, o “kernel” propiciou valores para o diâmetro médio superiores aos obtidos experimentalmente. Entretanto nenhum destes valores foi superior do que os obtidos experimentalmente em mais de 10%, o que indica um bom ajuste. A Figura 97 mostra os desvios-relativos entre o número de partículas total, em cada tempo, real e a obtida por simulação, utilizando o “kernel” número 8.

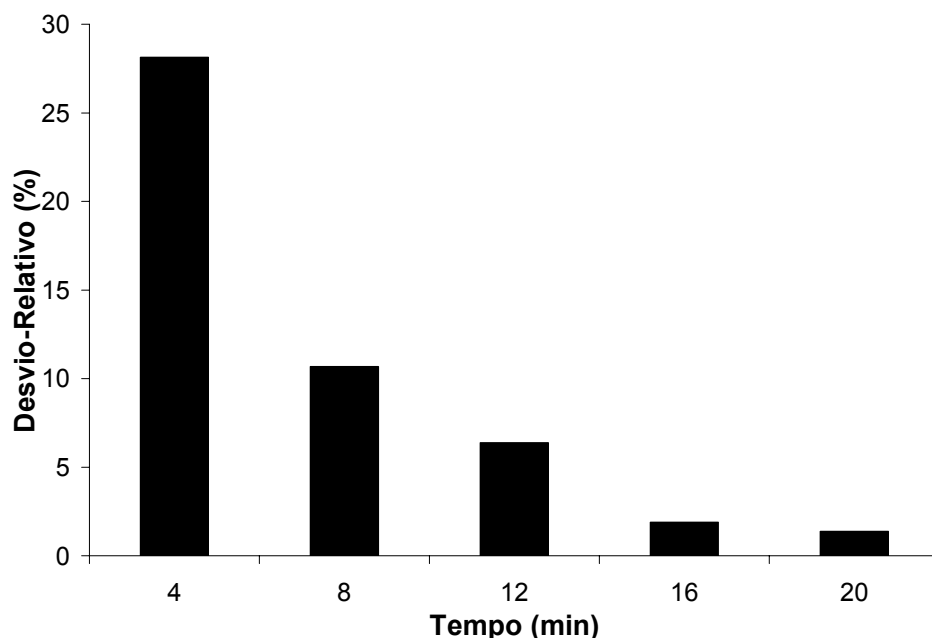


Figura 97: Desvio-relativo do número total de partículas, em cada tempo simulado pelo “kernel” número 8.

Observa-se, na Figura 97, que, novamente o maior desvio se dá no intervalo de tempo de 4 minutos, desvio este de cerca de 27%, sendo reduzido nos demais intervalos. Vale ressaltar que os intervalos de 16 e 20 minutos apresentaram desvios muito baixos, menores do que 2,5%.

4.5.9. Comparação entre os diversos kernels

De maneira a se comparar as distribuições obtidas com os diversos kernels testados, foi utilizado o teste de Qui-Quadrado, descrito no Item 3.7.1.

A Tabela 22 apresenta o nível de significância para o teste de Qui-Quadrado, para comparação entre as distribuições obtidas por simulação e as distribuições obtidas experimentalmente.

Tabela 22: Teste de Qui-Quadrado para comparação entre as distribuições experimentais e as distribuições simuladas

"Kernel"	Tempo				
	4 (min)	8 (min)	12 (min)	16 (min)	20 (min)
1	2,5%	2,5%	5%	1%	1%
2	5%	5%	1%	5%	5%
3	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%
4	2,5%	1%	1%	1%	1%
5	1%	1%	1%	10%	10%
6	5%	2,5%	10%	1%	1%
7	2,5%	1%	5%	1%	1%
8	5%	2,5%	1%	2,5%	5%

Observa-se, na Tabela 22, que o "kernel" número 4 (Equação 56) foi o que apresentou os menores níveis de significância, indicando o que proporcionou o melhor ajuste. Vale ressaltar que este "kernel" proporcionou bons ajustes para o número total de partículas presentes em cada tempo (Figura 69), a exceção do tempo de 4 minutos, onde nenhum "kernel" apresentou desvios menores do que 20%. Isto pode ter acontecido devido ao fato de que o valor de β_0 varia ao longo do tempo, sendo maior nos 4 primeiros minutos de granulação, e tornando-se praticamente constante após este período.

$$\beta = \beta_0 |u - v| \tag{56}$$

O melhor ajuste deste "kernel" pode significar que a força motriz que conduz à aglomeração de partículas, para esse sistema, nessas condições de operação do leito fluidizado, é o gradiente de tamanho das partículas envolvidas nas colisões. Quanto maior o gradiente de tamanho, maior a taxa de aglomeração. As fotografias do produto granulado obtidas por MEV (Figura 41), também demonstram essa tendência, mostrando, geralmente, várias partículas menores, ligadas a uma partículas maior.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo verificar a aplicação do modelo de balanço populacional ao processo de granulação de alimentos, assim como a caracterização de partículas através da avaliação dos fatores de forma.

Pode-se concluir que a matéria-prima, neste processo de granulação, é o fator que determina o número mínimo de partículas a serem avaliadas por microscopia ótica para determinação da distribuição de tamanho, por apresentar um número mais alto de partículas no teste de Qui-Quadrado.

A metodologia proposta por PAINE (1993) e o teste de Kolmogorov-Smirnov, não se mostraram satisfatórios na determinação da distribuição de tamanho, para aplicação do modelo de balanço populacional, pois, trabalhando com a distribuição acumulada, apresentaram números muito diferentes entre si, e discordaram do resultado obtido pelo teste de Qui-Quadrado.

O teste de Qui-Quadrado se mostrou o mais apto a ser utilizado na determinação da distribuição de tamanho, devendo ser aplicado, no mínimo, para a matéria-prima a ser estudada, para determinação do número mínimo de partículas a serem analisadas.

Para determinação do número mínimo de partículas a serem analisadas na determinação dos fatores de forma, o desvio-padrão mostrou ser o fator limitante, por ser o mais demorado em estabilizar.

A Compacidade foi o único fator de forma capaz de descrever a morfologia das partículas dentro de cada intervalo de tamanho, por apresentar a menor variabilidade. Entretanto, não se mostrou capaz de descrever alterações na massa de pó, por uma média geral, já que seu valor não é muito alterado ao longo do tempo, sendo incapaz de descrever as alterações na massa de grânulos.

O “kernel” número 4, segundo o qual a frequência de agregação entre as partículas seria proporcional ao gradiente de tamanho das partículas em colisão, se mostrou o mais apto a descrever a granulação de suco de goiaba em pó, em leite fluidizado, utilizando água como líquido ligante, nas condições operacionais

aplicadas neste trabalho. Entretanto, é perceptível a dependência de β_0 com o tempo, devendo esta ser avaliada.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Relacionar os valores de Compacidade, dentro dos intervalos de diâmetro, com propriedades do material, como: porosidade, molhabilidade, solubilidade e densidade;
2. Determinação da variação de β_0 ao longo do tempo de granulação;
3. Determinar a taxa de quebra de partículas ao longo da granulação;
4. Aplicação do modelo de balanço populacional a outros sistemas de granulação de alimentos;
5. Verificar as alterações do valor de β_0 nas diversas condições operacionais;
6. Verificar as alterações do valor de β_0 em diversas escalas de leito fluidizado;
7. Verificar as alterações do valor de β_0 com diversas distribuições de tamanho de partícula;

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. Gaithersburg, Maryland. Association of Official Analytical Chemists, 1995.
- ABBERGER, T. The effect of powder type, free moisture and deformation behaviour of granules on the kinetics of fluid bed granulation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v.52, p.327-336, 2001.
- ADETAYO, A. A.; ENNIS, B. J. A new approach to modeling granulation processes for simulation and control purposes. **Powder Technology**, v.108, p.202-209, 2000.
- ADETAYO, A. A.; LITSTER, J. D.; PRATSINIS, S. E.; ENNIS, B. J. Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution. **Powder Technology**, v.82, p.37-49, 1995.
- ADETAYO, A. A.; LITSTER, J. D.; DESAI, M. The effect of process parameters on drum granulation of fertilizers with broad size distributors. **Chemical Engineering Science**, v.48, p.3951-3961, 1993.
- ADETAYO, A. A.; ENNIS, B. J. A unifying approach to modeling granulation process coalescence mechanisms. **A.I.Ch.E. Journal**, v.43, n.1, p.927-934, 1997.
- ALLEN, T., **Particle Size Measurement**. v.1. 2.ed. London: Chapman & Hall: Boundary Row, 1997. 525p.
- CAMERON, I. T.; WANG, F. Y.; IMMANUEL, C. D.; STEPANEK, F. Process systems modelling and applications in granulation: A review. **Chemical Engineering Science**, v.60, p.3723-3750, 2005.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Numerical Methods for Engineers**. 2.ed. Singapore: McGraw-Hill, 1990.812p.
- CRYER, S. A. Modeling Agglomeration Process in Fluid-Bed Granulation. **AIChE Journal**, v.45, p.2069-2078, 1999.
- CRYER, S. A., SCHERER, P. N. Observations and Process Parameter Sensitivities in Fluid-Bed Granulation. **A.I.Ch.E. Journal**, v.49, n.11, p.2082-2809, 2003.

- DACANAL, G. C. Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leito fluidizado, **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 2005.
- DACANAL, G. C.; SOUZA, D. O. C.; MENEGALLI, F. C. Estudo Experimental e Otimização do Processo de Aglomeração de Acerola em Pó em Leito Fluidizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 32., 2006, Maringá. **RESUMOS**. *Publicação em andamento*.
- FARIA, N., PONS, M. N., FEYO DE AZEVEDO, S., ROCHA, F. A., VIVIER, H. Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis. **Powder Technology**, v.133, p.54-67, 2003.
- FAYED, M., OTTEN, L. **Handbook of powder science and technology**, 2ed, New York: Chapman and Hall, 898p, 1997.
- FRIEDLANDER, S. K. **Smoke, Dust and Haze**, 1ed., New York: Oxford University Press, 1977.
- GOLDSCHMIDT, M. J. V.; WEIJERS, G. G. C.; BOEREFIJN, R.; KUIPERS, J. A. M. Discrete element modelling of fluidised bed spray granulation. **Powder Technology**, v.138, p.39-45, 2003.
- GOLOVIN, A. M., **Soviet Physics Doklady**, v.8, p.191, 1963.
- HEINRICH, S., BLUMSCHEIN, J., HENNEBERG, M., IHLOW, M., PEGLOW, M., MÖRL, L. Study of dynamic multi-dimensional temperature and concentration distributions in liquid-sprayed fluidized beds. **Chemical Engineering Science**, v.58, p.5135-5160, 2003.
- HEINRICH, S., PEGLOW, M., IHLOW, M., HENNEBERG, M., MÖRL, L. Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance modeling. **Chemical Engineering Science**, v.57, p.4369-4390, 2002.
- HEINRICH, S.; HENNEBERG, M.; PEGLOW, M.; DRECHSLER, J.; MÖRL, L. Fluidized bed spray granulation: analysis of heat and mass transfers and

- dynamic particle populations. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.22, n.2, p.181-194, 2005.
- HOUNSLOW M. J., PEARSON, J. M. K., INSTONE, T. Tracer studies of high-shear granulation: II. Population Balance Modeling. **AIChE Journal**, v.47, n.9, p.1984-1999, 2001.
- HOUNSLOW, M. J. Population Balance as a tool for understanding particle rate process. **Kona**, p.179-193, 1998.
- HOUNSLOW, M. J.; RYALL, R. L.; MARSHALL, V. R. A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation, **AIChE Journal**, v.34, n.11, p.1821-1832, 1988.
- HYUN AH KANG; MYUNG GON SHIN. Otimization of fluidized bed granulating conditions for powdered milk by response surface methodology, **Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition** v.33, n.1, p.225-228, 2004, *apud* Food Science and Technology Abstracts (FSTA, 1990-2005/01).
- IVESON, S.M.; LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B. J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. **Powder Technology**, v.117, p.3-39, 2001.
- KAPUR, P. C. Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism. **Chemical Engineering Science**, v.27, p.1863-1869, 1972.
- KUMAR, S., RAMKRISHNA, D. On the solution of population balance equations by discretization – II. A moving pivot technique. **Chemical Engineering Science**, v.51, n.8, p.1333-1342, 1996b.
- KUMAR, S.; RAMKRISHNA, D. On the solution of population balance equations by discretization – I. A fixed pivot technique. **Chemical Engineering Science**, v.51, n.8, p.1311-1332, 1996a.
- LAITINEN N., ANTIKAINEN, O., YLIRUUSI, J. Does a powder surface contain all necessary information for particle size distribution analysis? **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.17, p.217-227, 2002.

- LINOYA, K.; GOTOH, K.; HIGASHITANI, K. **Powder Technology Handbook**. Marcel Dekker: NewYork, 1991, 794p.
- LIU, L.X.; LITSTER, J. D.; Population balance modelling of granulation with a physically based coalescence kernel. **Chemical Engineering Science**, v.57, p.2183-2191, 2002.
- LIU, Y., CAMERON, T. A new wavelet-based method for the solution of the population balance equation. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.5283-5294, 2001.
- LIU, Y.; CAMERON, I.T. A new wavelet-based adaptive method for solving population balance equations. **Powder Technology**, v.130, p.181-188, 2003.
- MAHONEY, A. W.; DOYLE III, F. J.; RAMKRISHNA, D. Inverse problems in population balances: growth and nucleation from dynamic data. **AIChE Journal**, v.48, n.5, p.981-990, 2002.
- PAINE, A. Error estimates in the sampling from particle size distributions. **Particle and Particle Systems Characterization**, v.10, p.26-32, 1993.
- PIETSCH, W. An interdisciplinary approach to size enlargement by agglomeration. **Powder Technology**, v.130, p.8-13, 2003.
- PONS, M. N.; VIVIER, H.; BELAROUJ, K.; BERNARD-MICHEL, B.; CORDIER, F.; OULHANA, D.; DODDS, J. A., Particle morphology: from visualization to measurement. **Powder Technology**, v.103, p.44-57, 1999.
- RAMKRISHNA, D. **Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering**, San Diego: Academic Press, 2000. 365p.
- RHODES, M. J. **Principles of Powder Technology**. John Wiley & Sons: Chichester, 1990, 794p.
- SASTRY, K.V.S. Similarity size distributions of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization. **International Journal of Mineral Processing**, v.2, p.187-203, 1975.

- SHAH, M. H., BIRADAR, S. V., PARADKAR, A. R. Spray dried glyceryl monooleate-magnesium trisilicate dry powder as cubic phase precursor. **International Journal of Pharmaceutics**, v.323, p.18-26, 2006.
- SMOLUCHOWSKI, M. V. Mathematical Theory of the Kinetics of the Coagulation of Colloidal Solutions. **Phys. Chem.**, v.92, p.129, 1917.
- TAN, H. S., SALMAN, A. D., HOUNSLOW, M. J. Kinetics of fluidized bed melt granulation – II: Modelling the net rate of growth. **Chemical Engineering Science**, v.61, p.3930-3941, 2006a.
- TAN, H. S., SALMAN, A. D., HOUNSLOW, M. J. Kinetics of fluidized bed melt granulation – I: The effect of process variables. **Chemical Engineering Science**, v.61, p.1585-1601, 2006b.
- TARDOS, G.I.; KHAN, M. I.; MORT, P. R. Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. **Powder Technology**, v.94, p.245-258, 1997.
- TAYLOR, M. A., Quantitative measures for shape and size of particles. **Powder Technology**, v. 124, p.94-100, 2002.
- TURCHIULI, C., ELOUALIA, Z., MANSOURI, N. E., DUMOULIN, E. Fluidised bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties. **Powder Technology**, v.157, p.168-175, 2005.
- VIGNEAU E., LOISEL, C., DEVAUX, M. F., CANTONI, P. Number of particles for the determination of size distribution from microscopic images. **Powder Technology**, v.107, p.243-250, 2000.
- WANG, W. Image analysis of particles by modified Ferret method – best-fit rectangle. **Powder Technology**, v.165, p.1-10, 2006.

ANEXOS

A1. Determinação do Número Mínimo de Partículas

A1.1. Distribuições Obtidas Durante o Teste de Qui-Quadrado

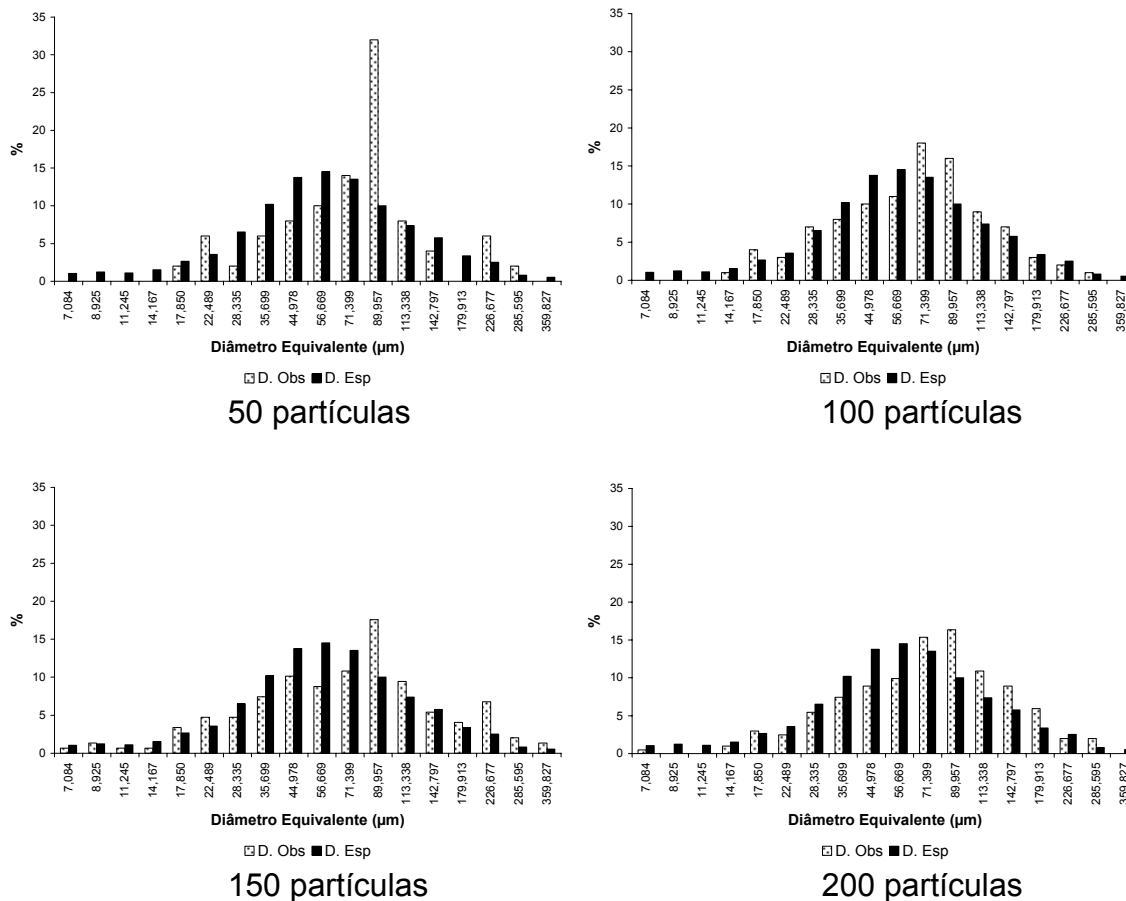
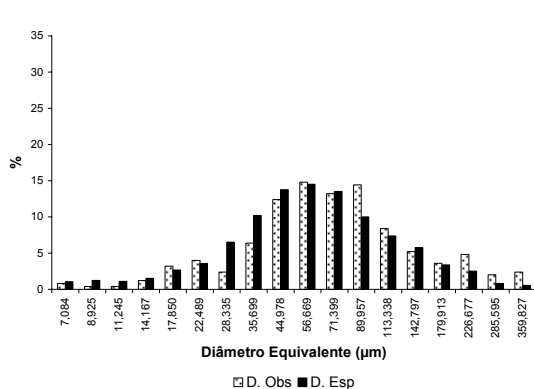
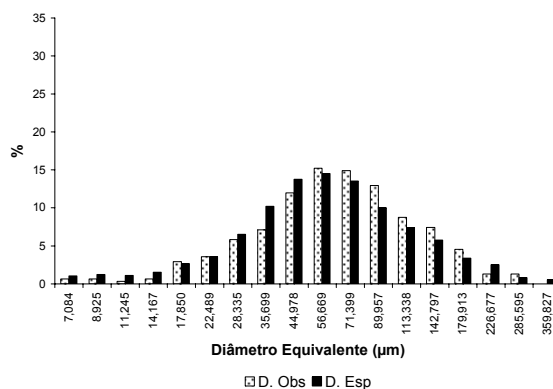


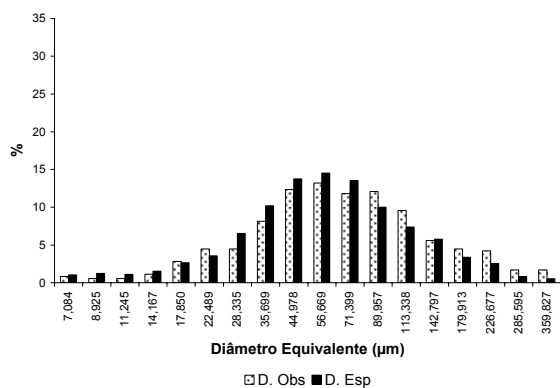
Figura A1: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 1, análise de 50 a 200 partículas.



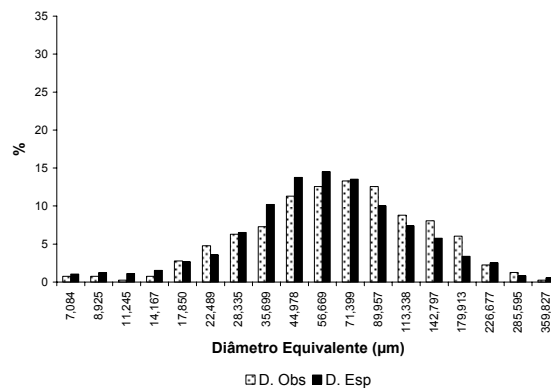
250 partículas



300 partículas

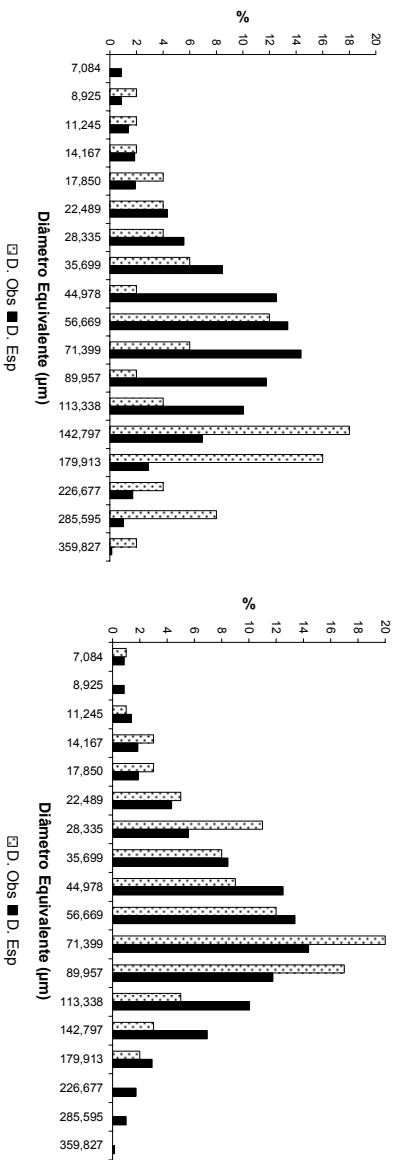


350 partículas

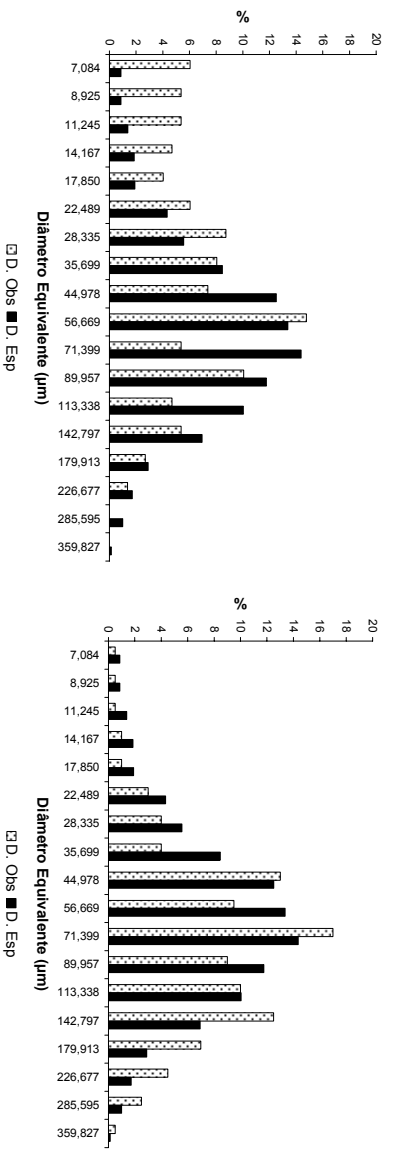


400 partículas

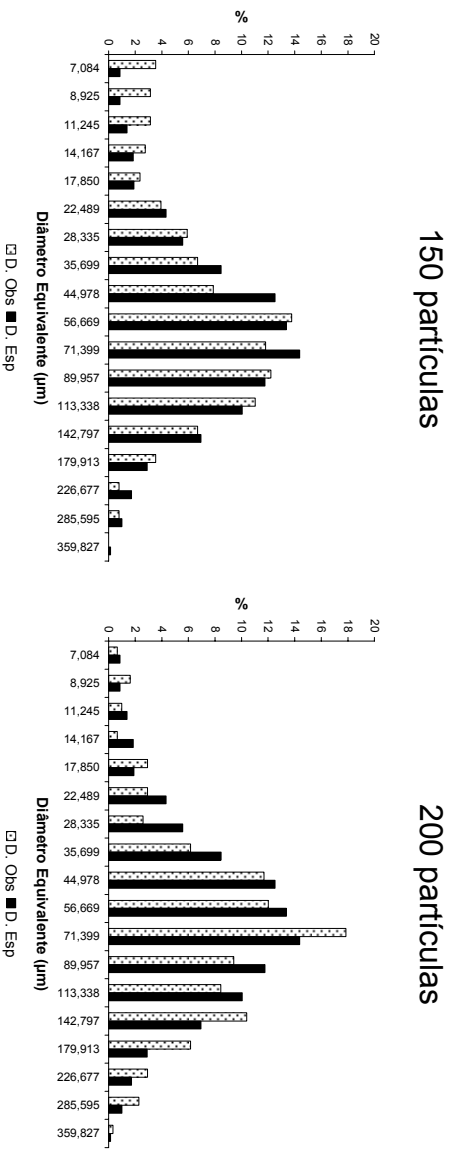
Figura A2: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 1, análise de 250 a 400 partículas.



50 partículas



100 partículas

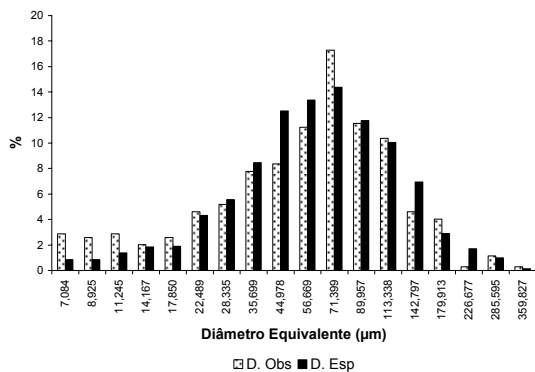


150 partículas

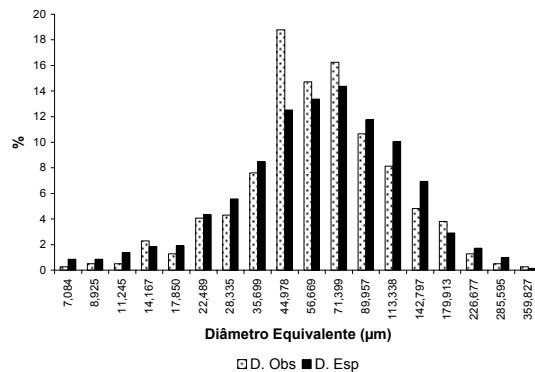
250 partículas

300 partículas

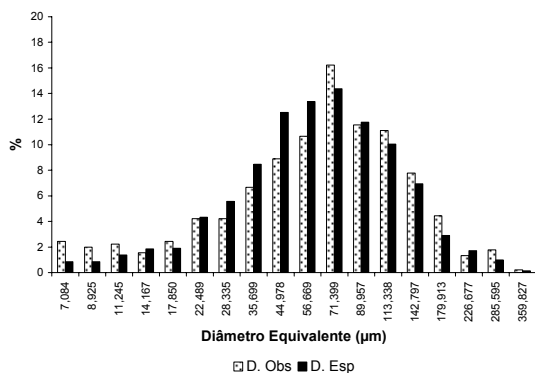
Figura A3: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 2, 50 a 300 partículas analisadas.



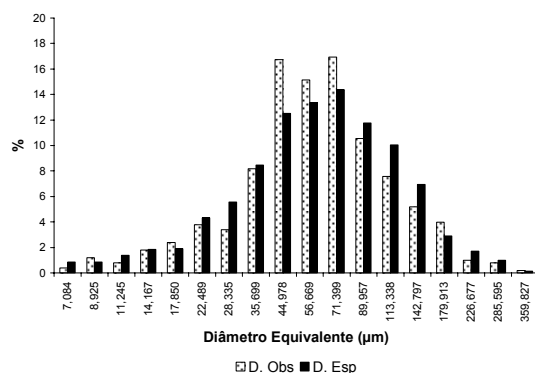
350 partículas



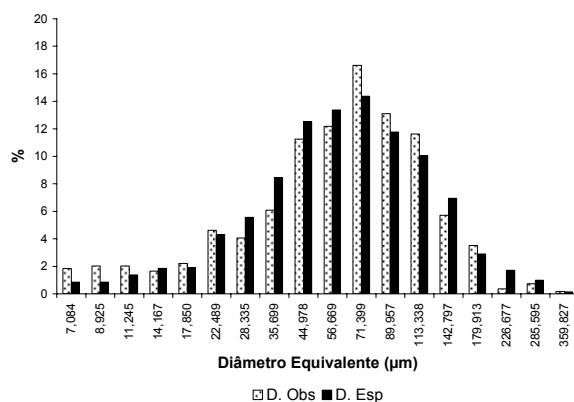
400 partículas



450 partículas

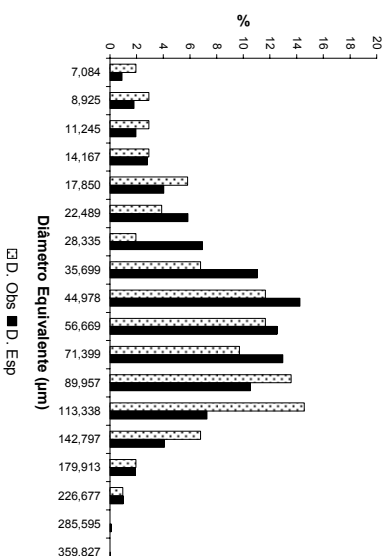
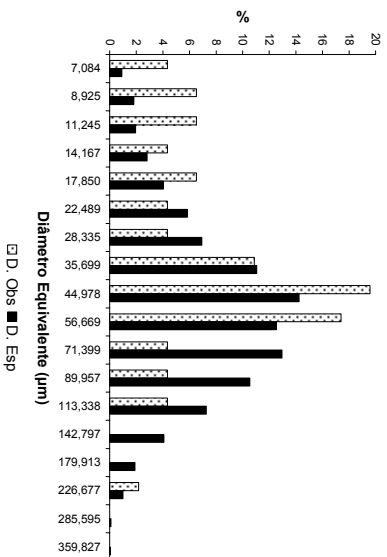


500 partículas



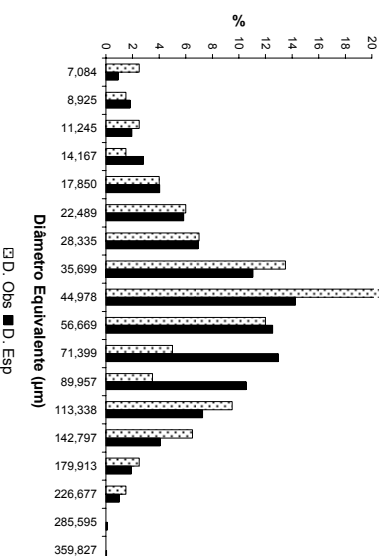
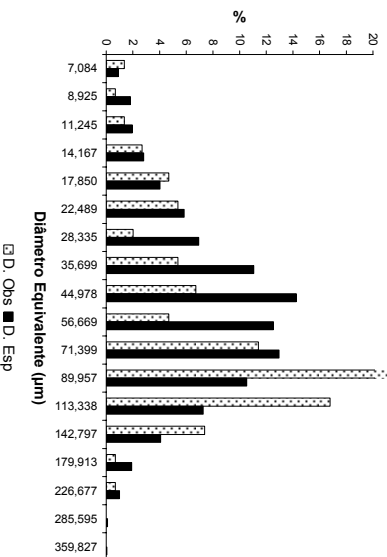
550 partículas

Figura A4: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 2, 350 a 550 partículas analisadas.



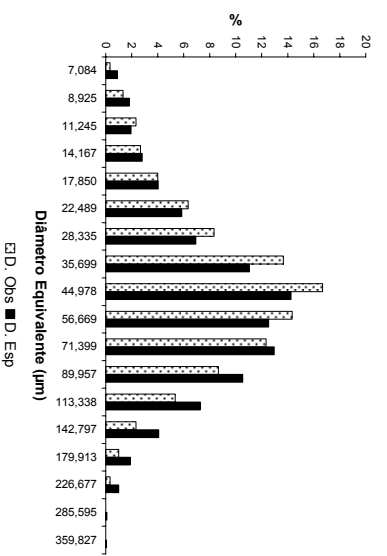
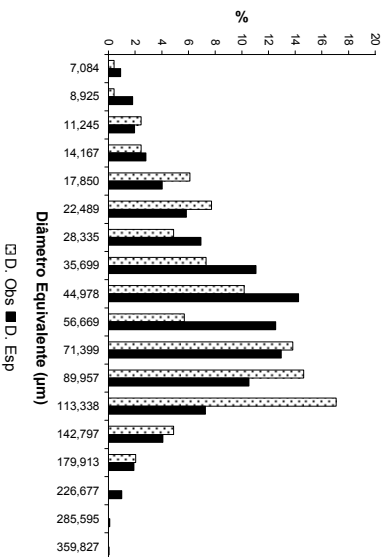
50 partículas

100 partículas



150 partículas

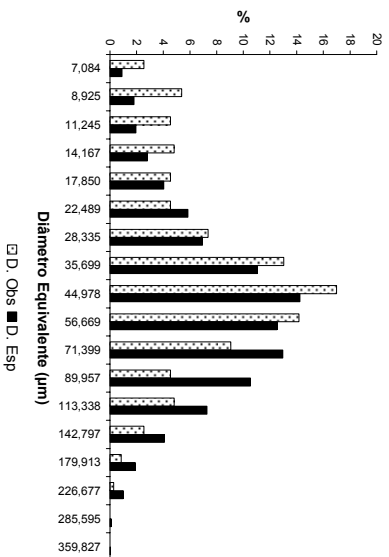
200 partículas



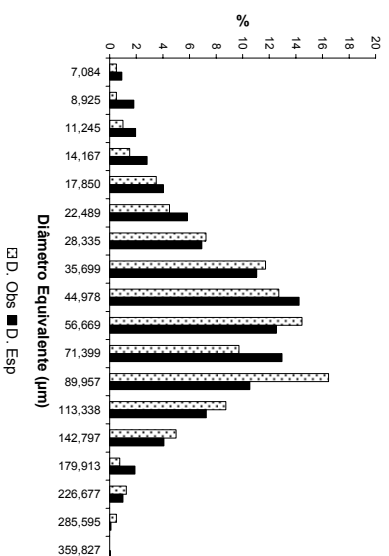
250 partículas

300 partículas

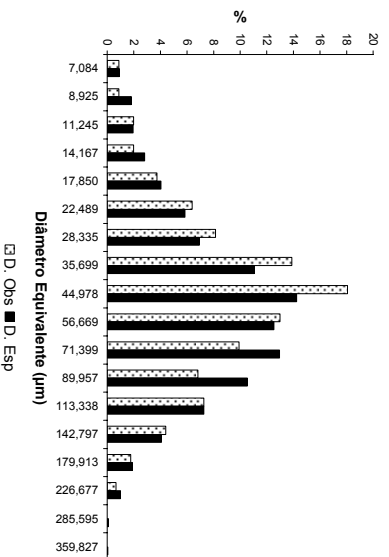
Figura A5: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 3, 50 a 300 partículas analisadas.



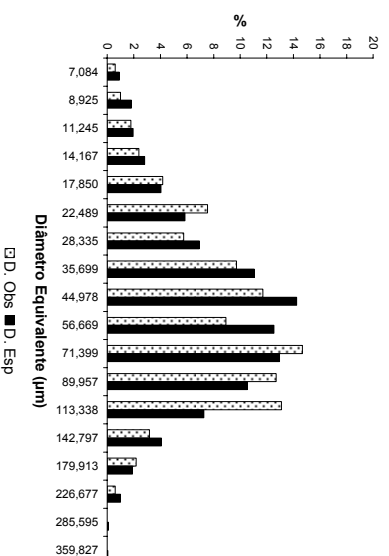
350 partículas



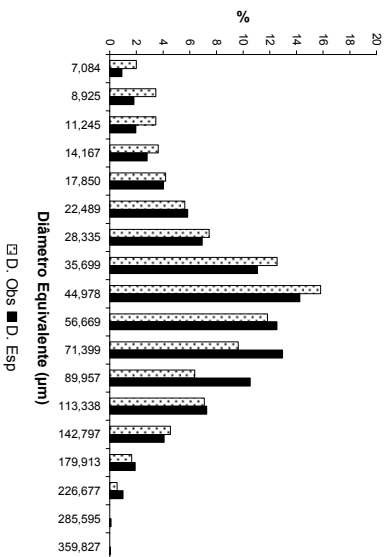
400 partículas



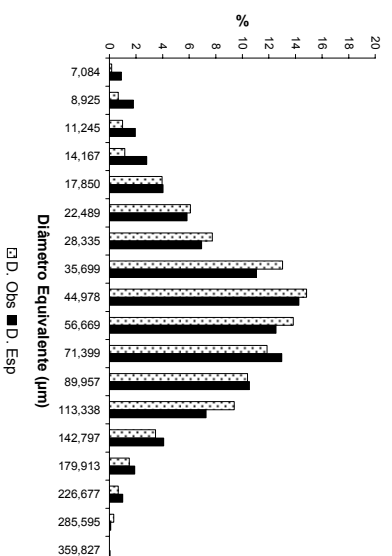
450 partículas



500 partículas



550 partículas



600 partículas

Figura A6: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para a matéria prima, repetição 3, 350 a 600 partículas analisadas.

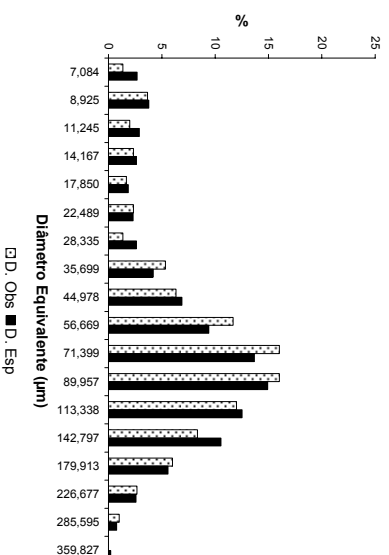
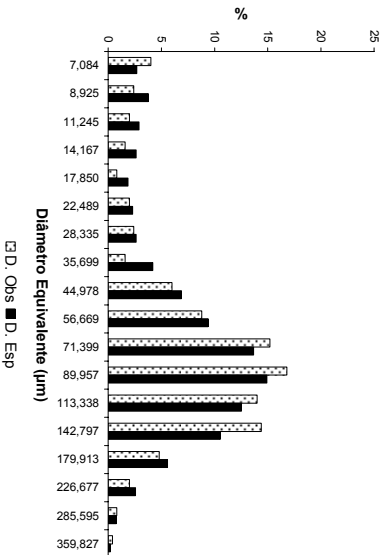
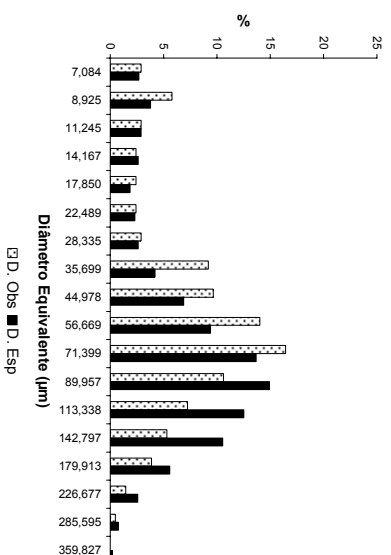
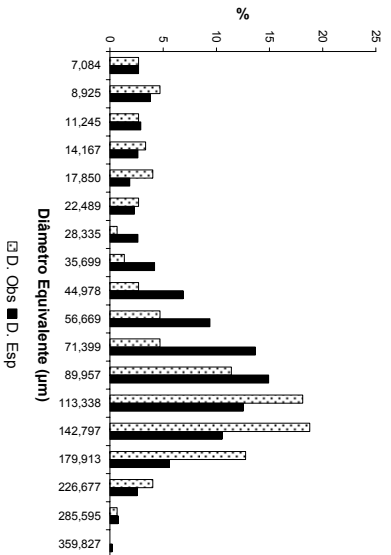
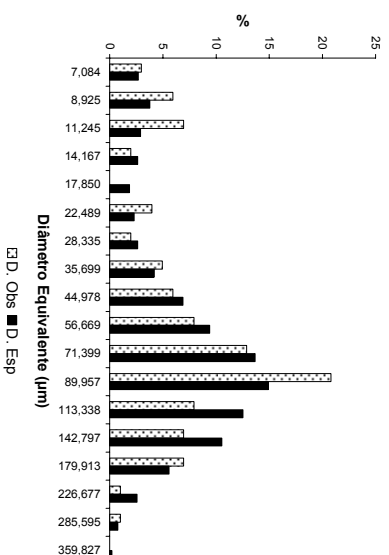
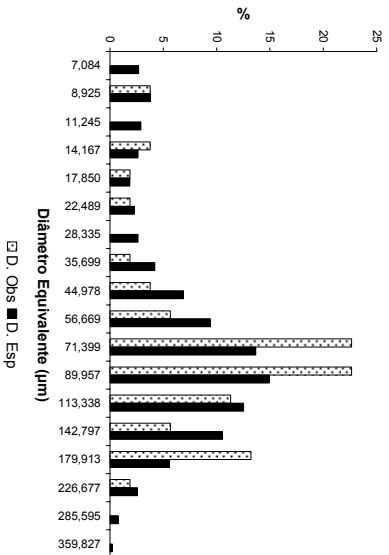


Figura A7: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 1.

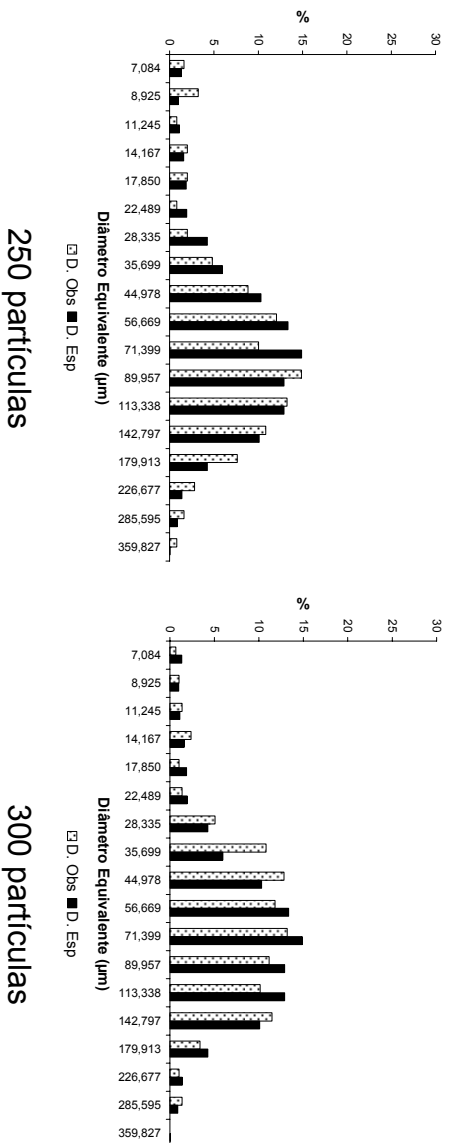
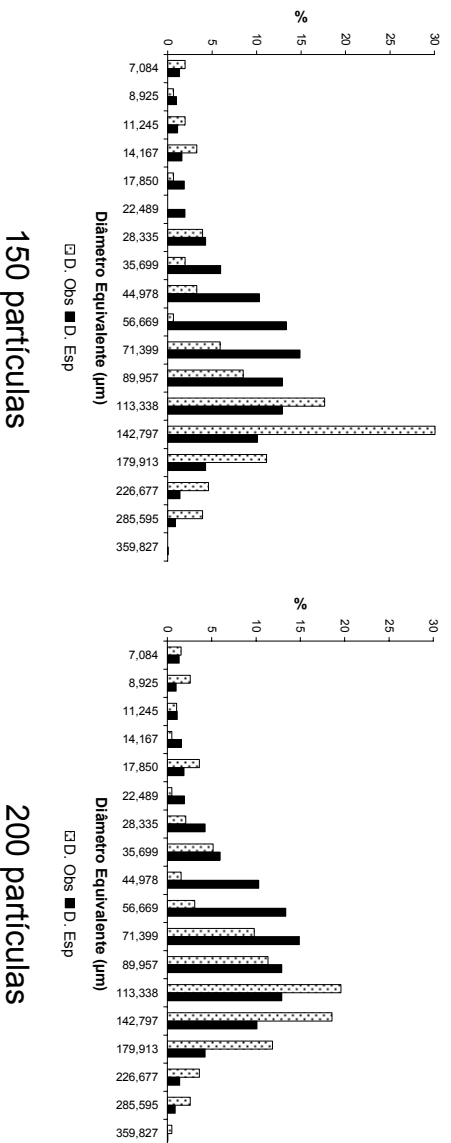
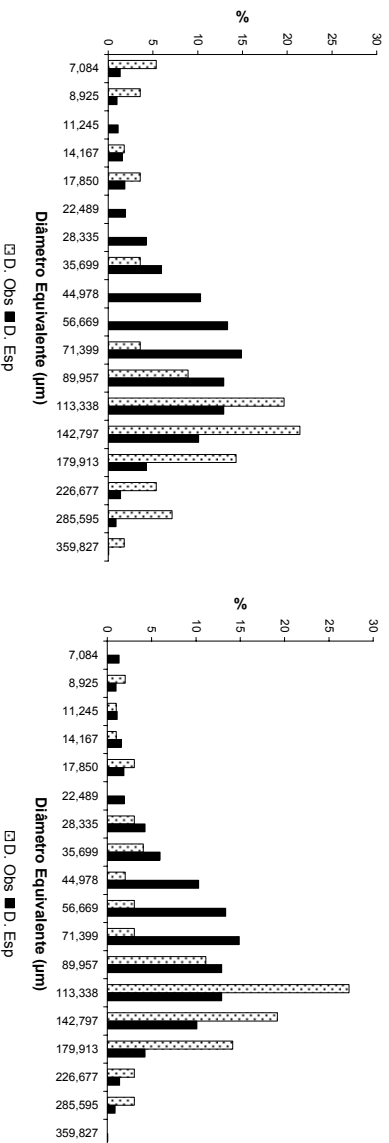
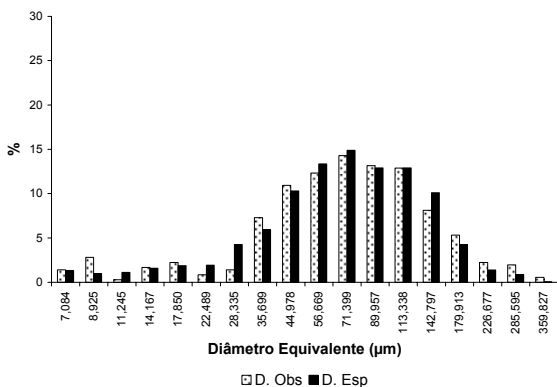
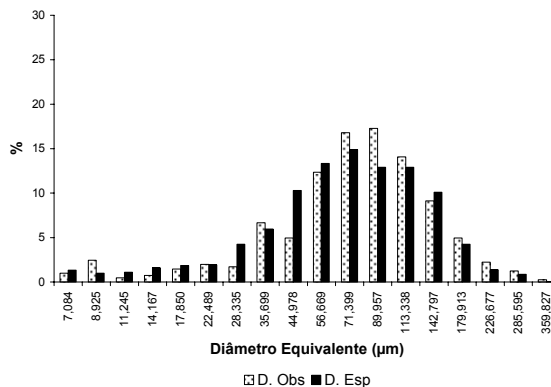


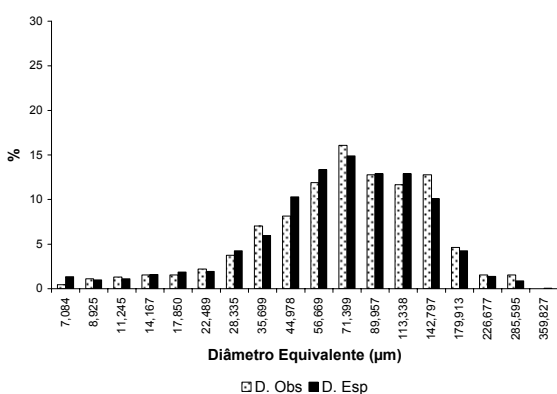
Figura A8: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 2, 50 a 300 partículas analisadas.



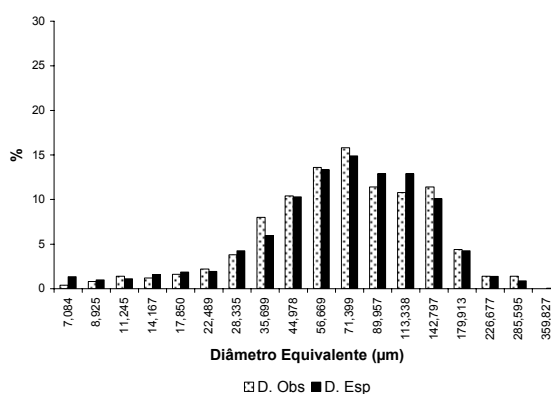
350 partículas



400 partículas



450 partículas



500 partículas

Figura A9: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 2, 350 a 500 partículas analisadas.

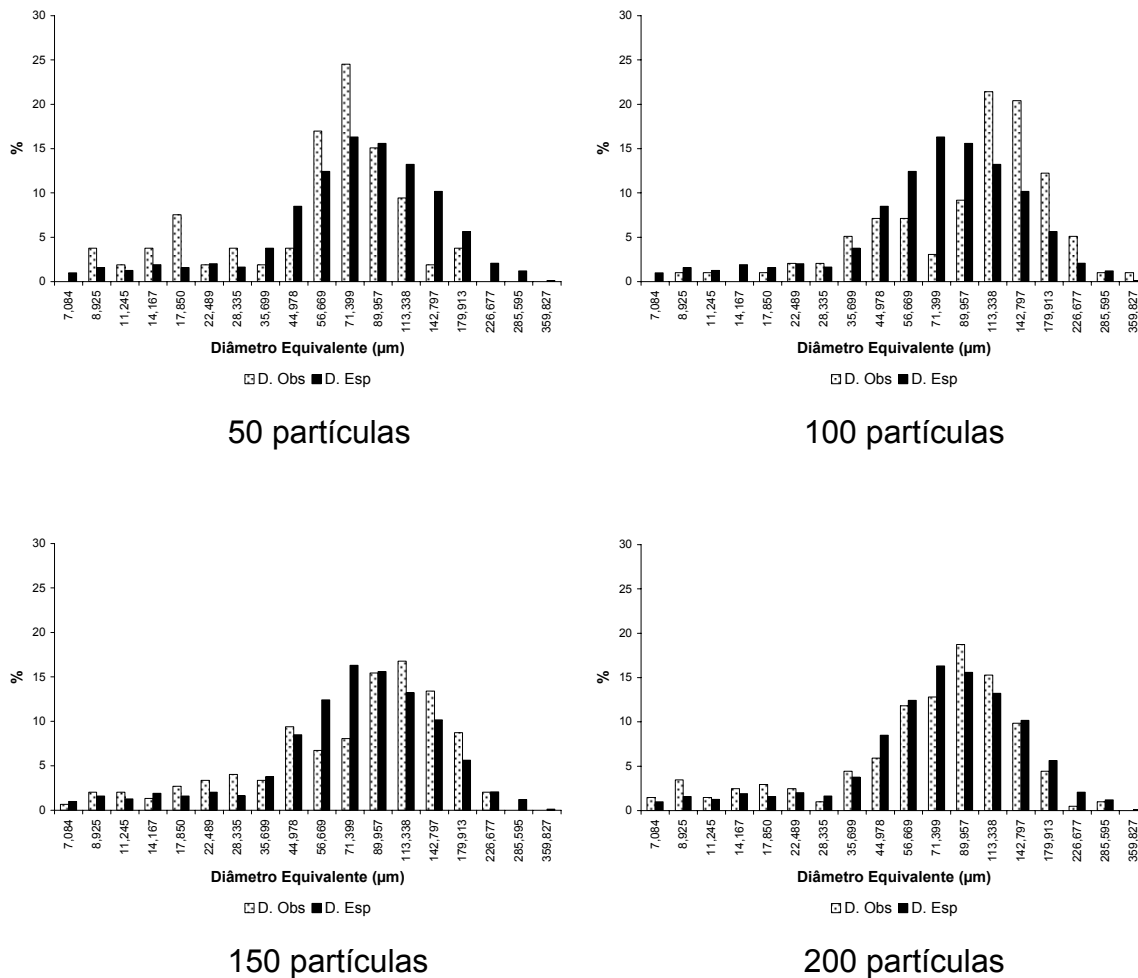
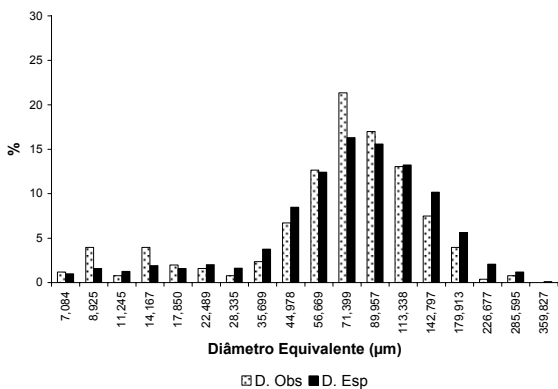
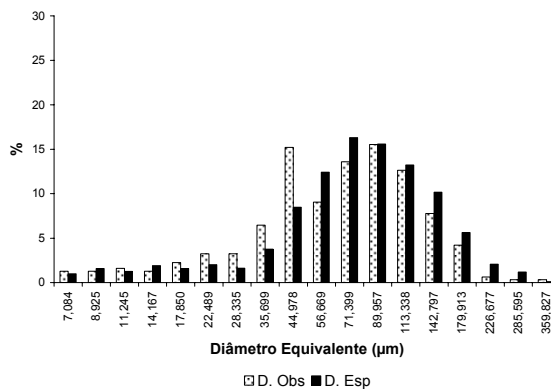


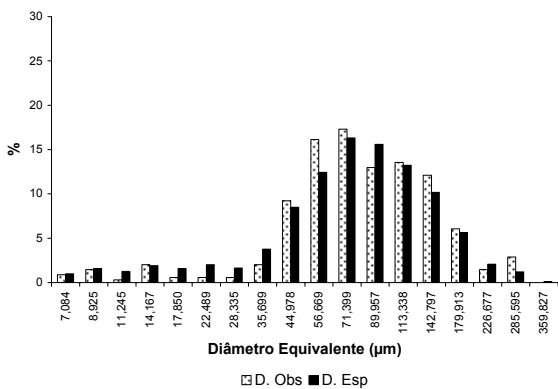
Figura A10: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 3, 50 a 200 partículas analisadas.



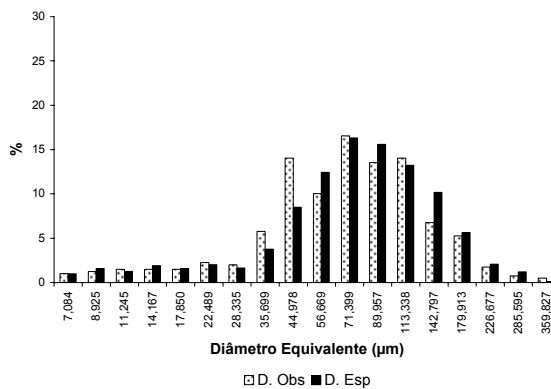
250 partículas



300 partículas



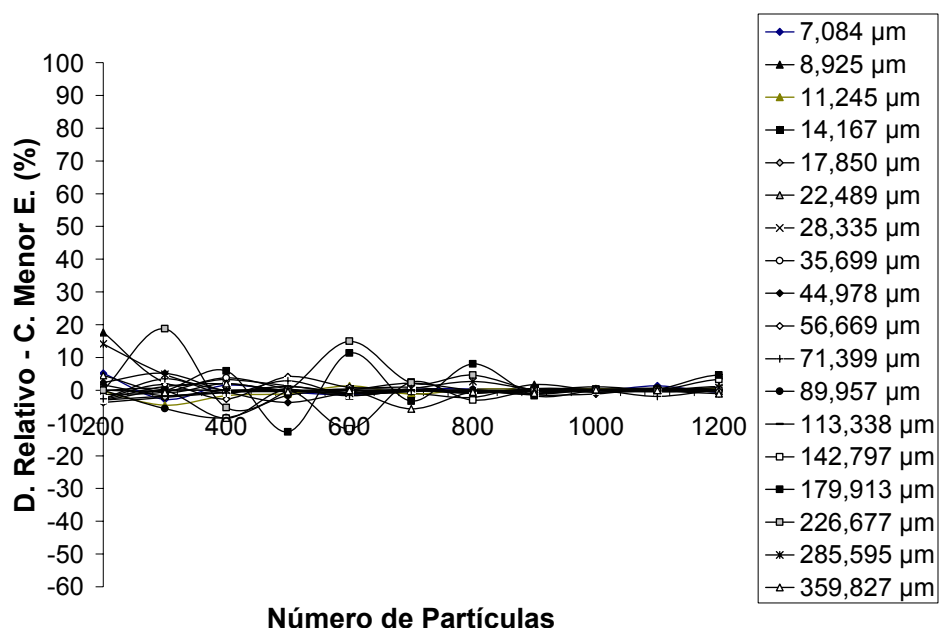
350 partículas



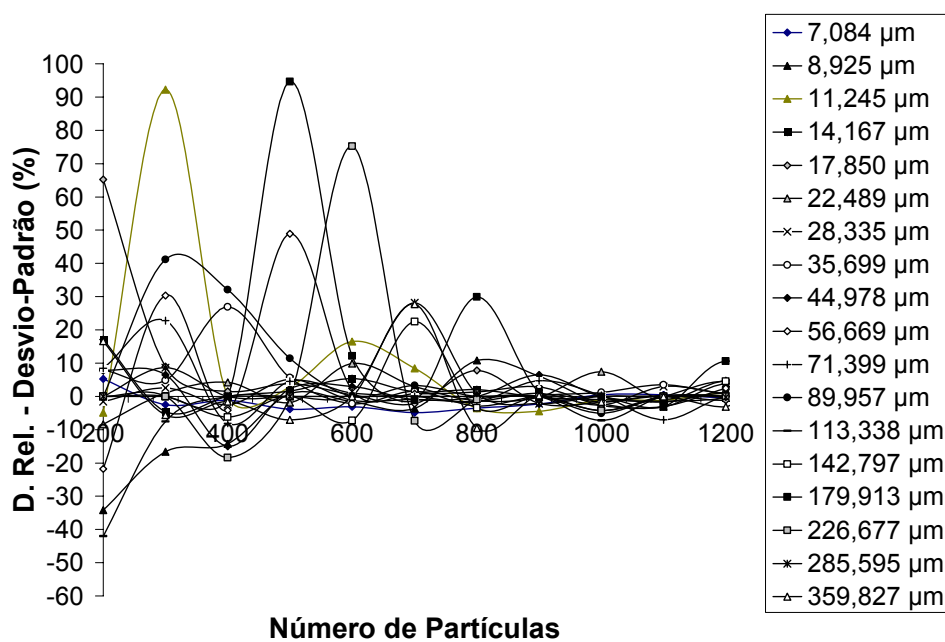
400 partículas

Figura A11: Distribuições obtidas durante o teste de Qui-Quadrado, para o produto, repetição 3, 250 a 400 partículas analisadas.

A1.2. Variação do desvio-relativo para os fatores de forma



(a)



(b)

Figura A12: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.

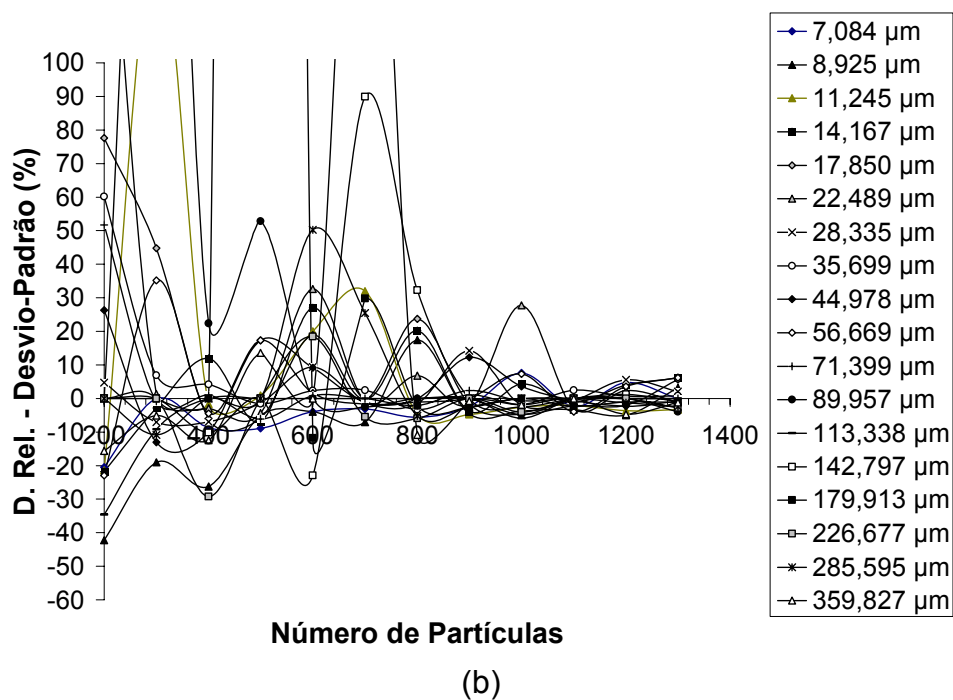
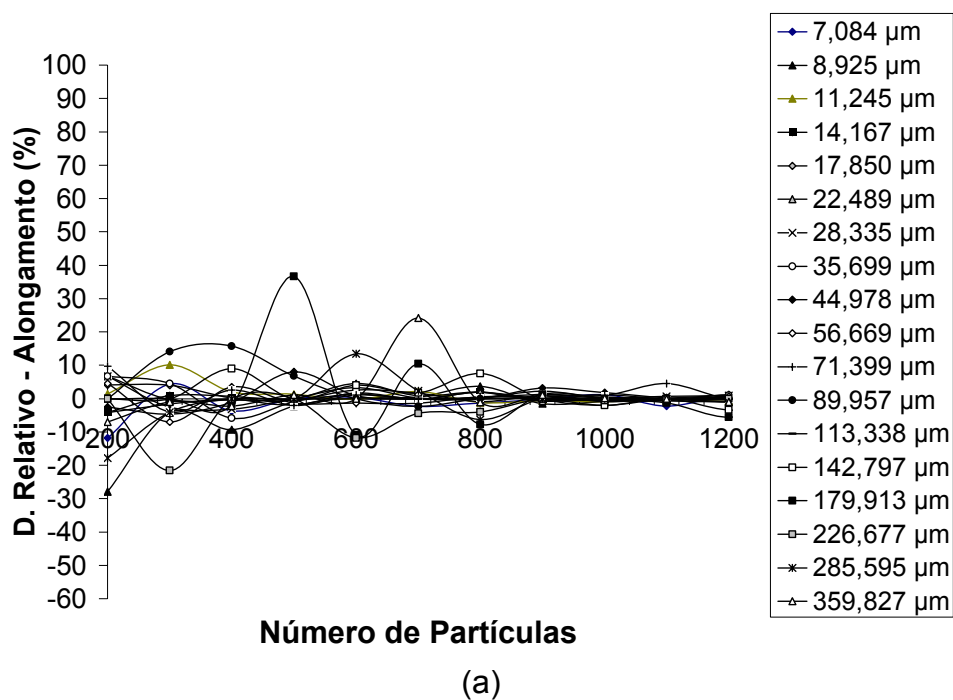


Figura A13: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.

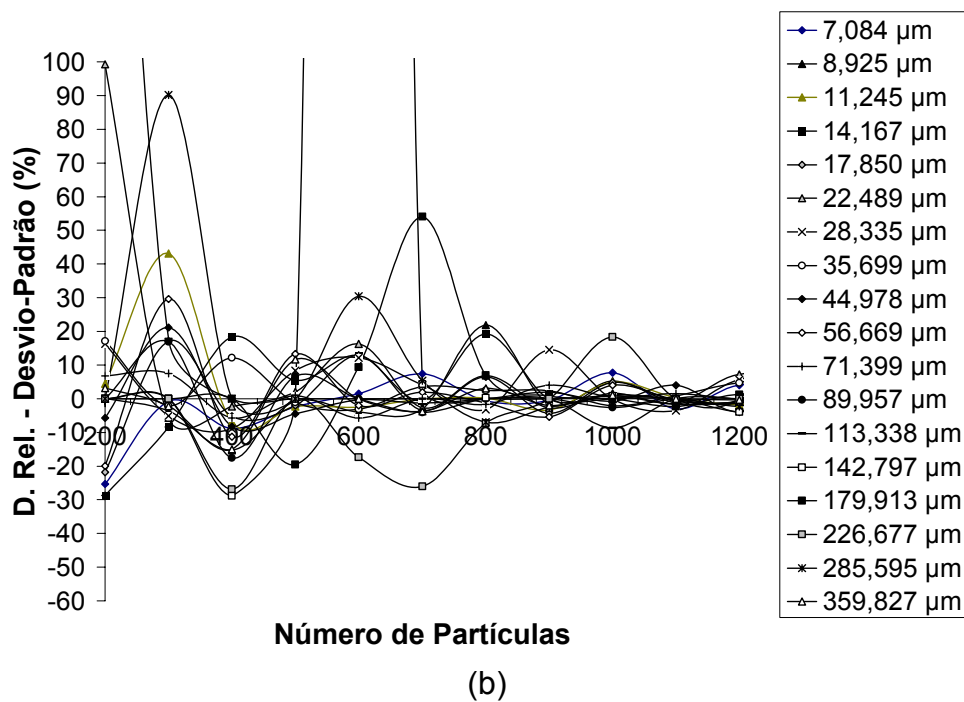
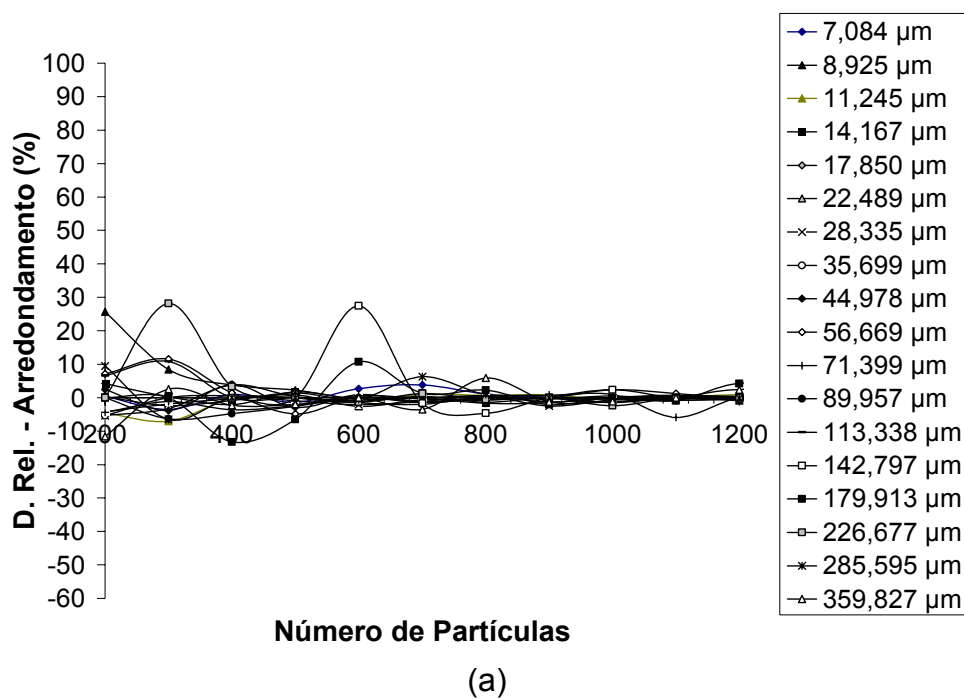


Figura A14: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.

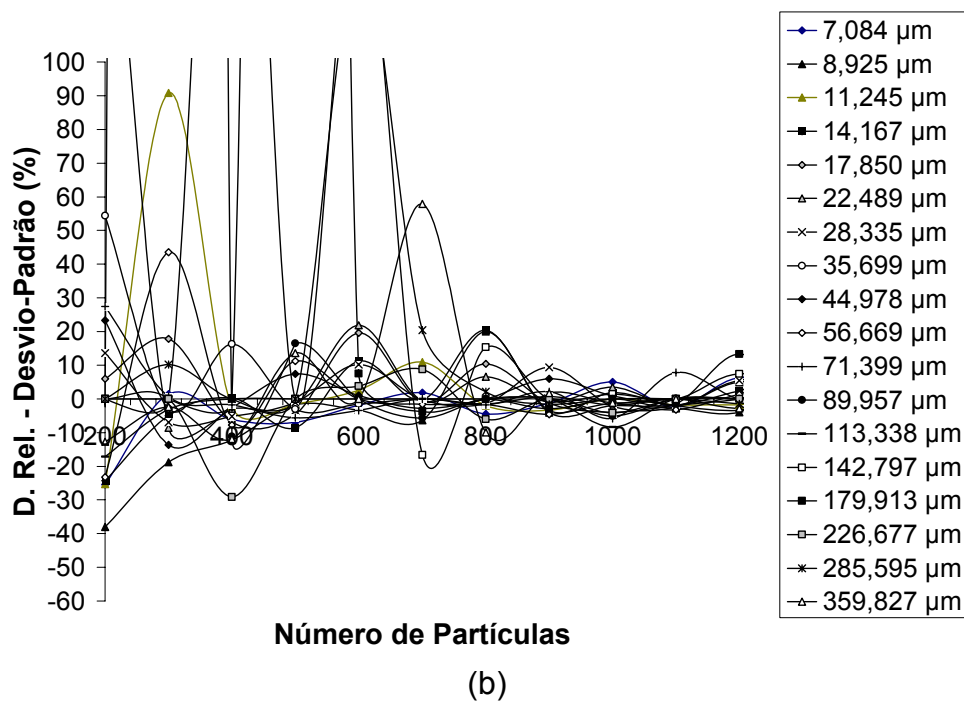
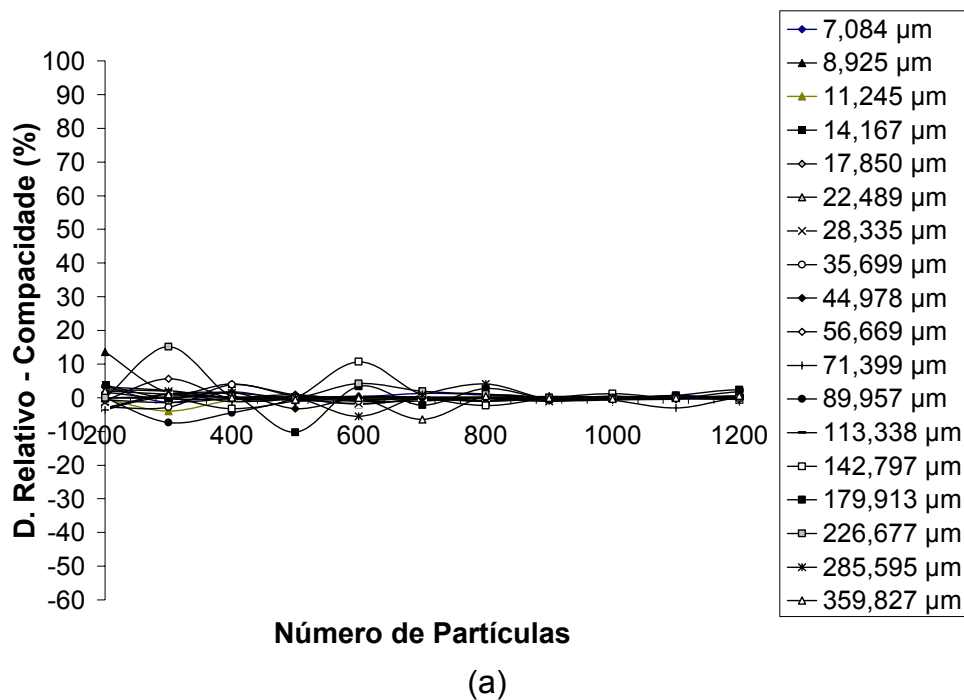
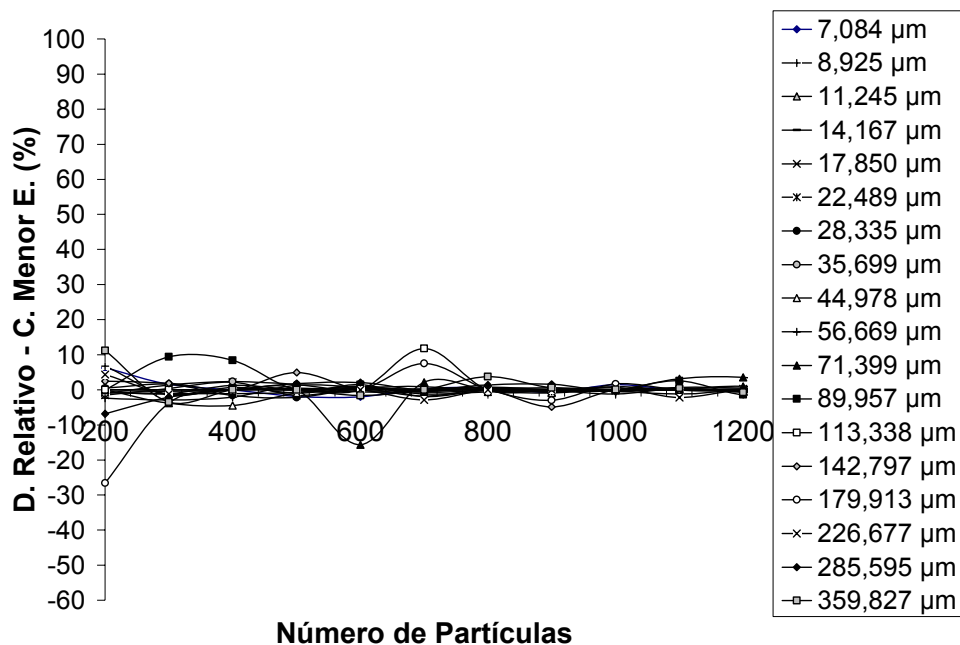
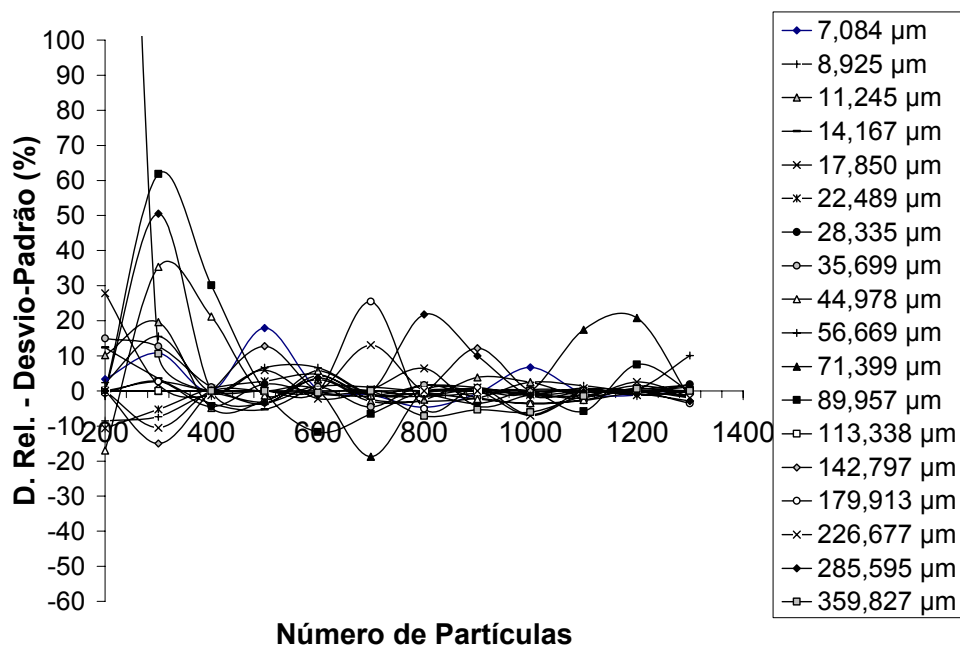


Figura A15: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 1: (a) compacidade, (b) desvio-padrão.

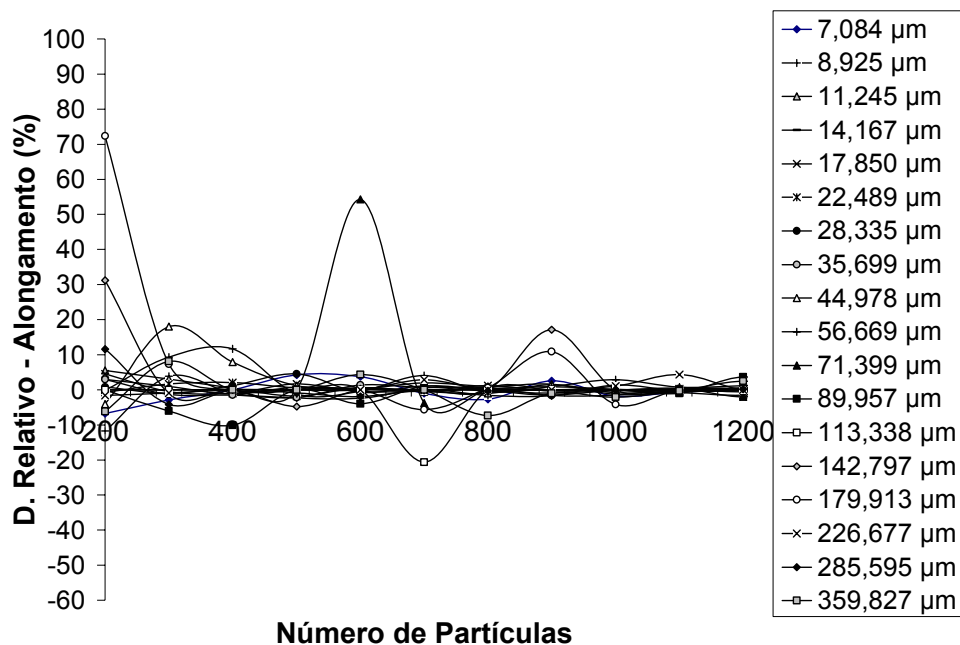


(a)

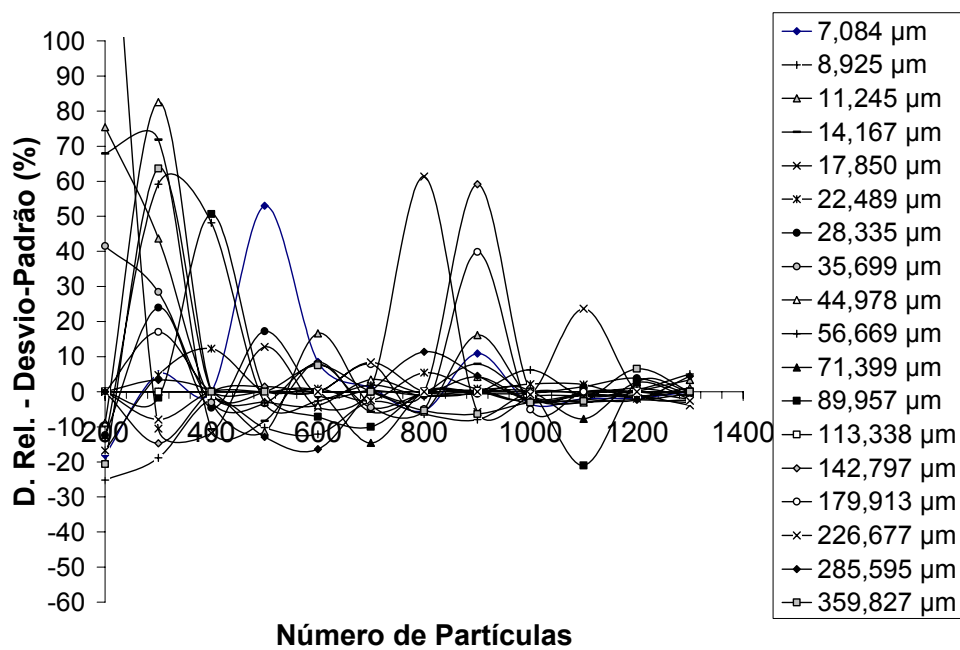


(b)

Figura A16: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.

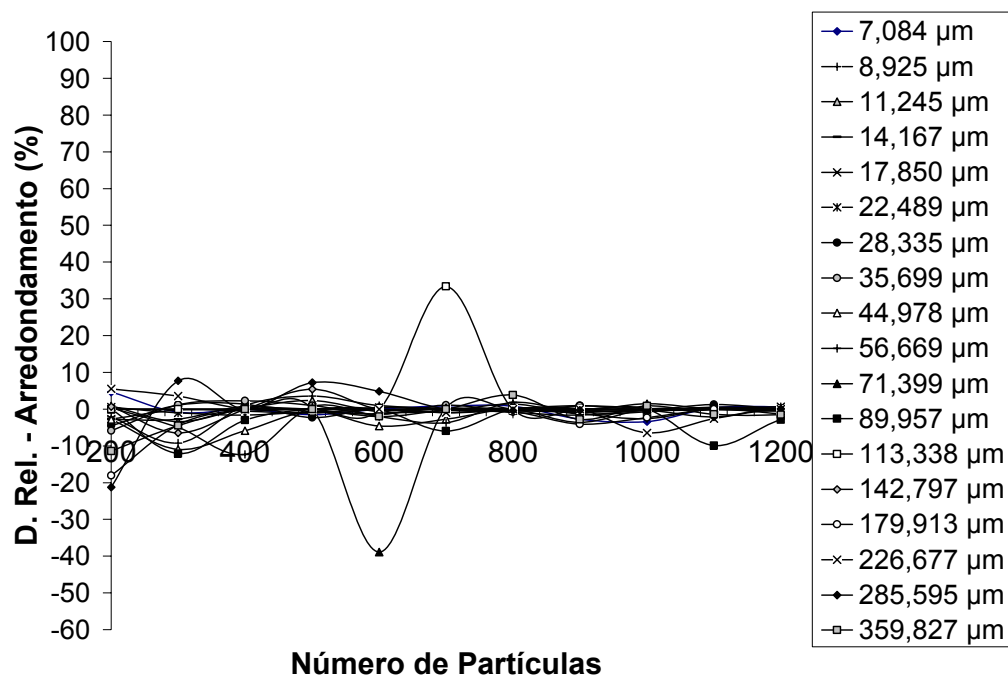


(a)

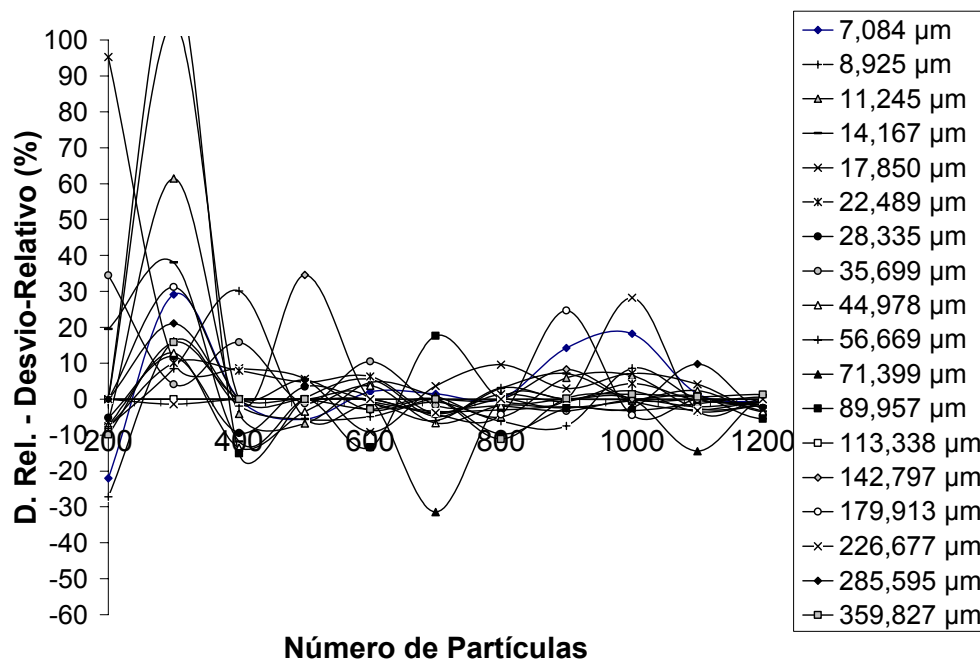


(b)

Figura A17: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.



(a)



(b)

Figura A18: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.

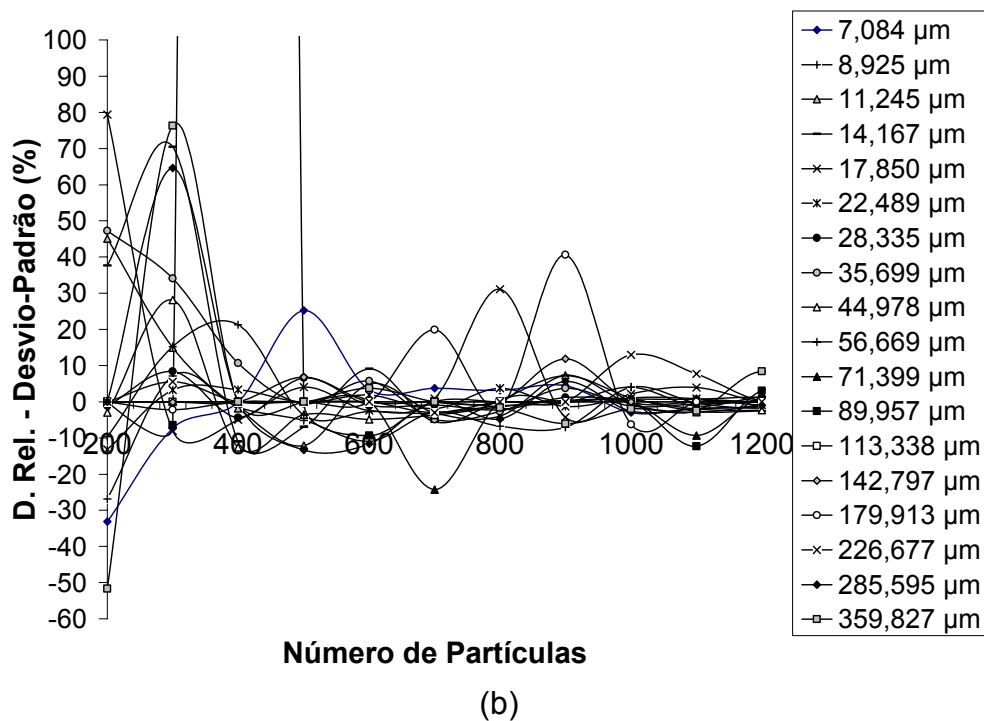
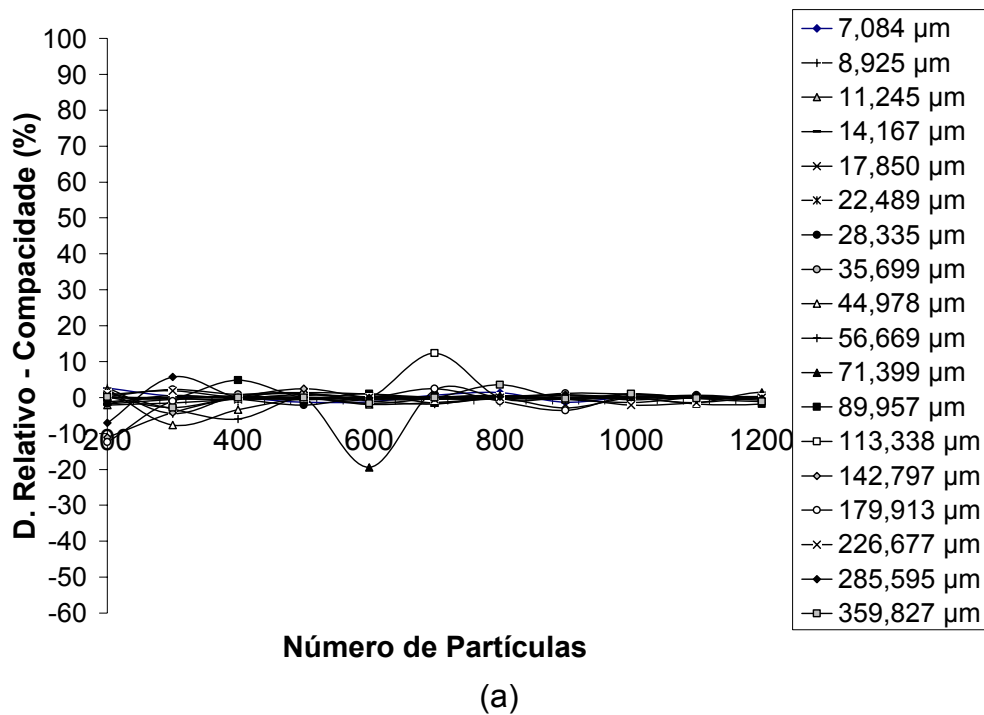


Figura A19: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 2: (a) compactação, (b) desvio-padrão.

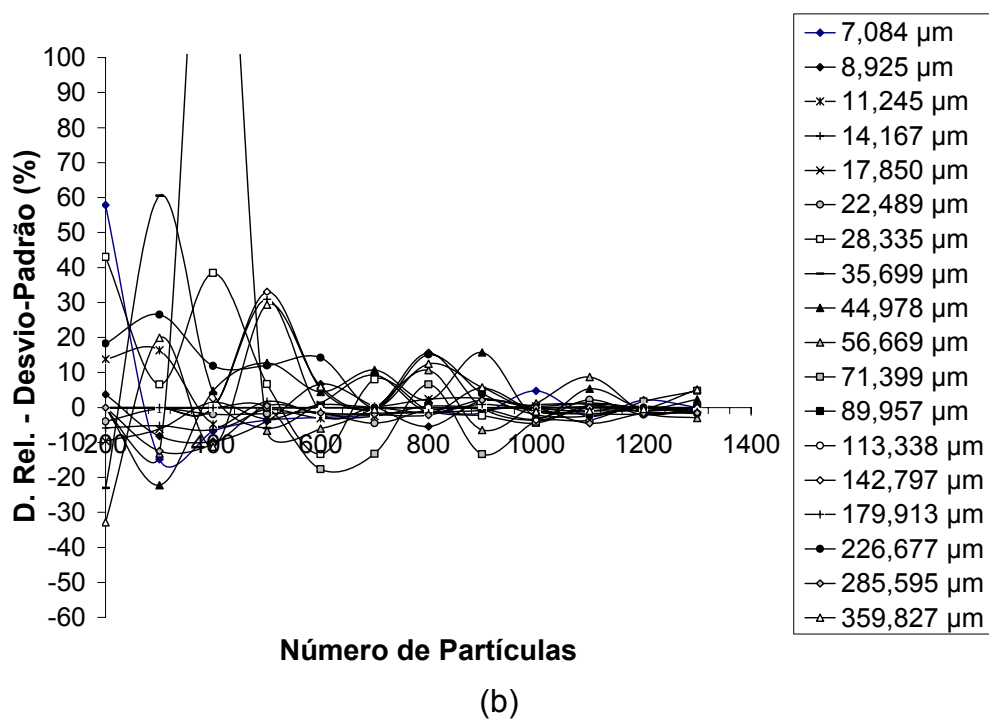
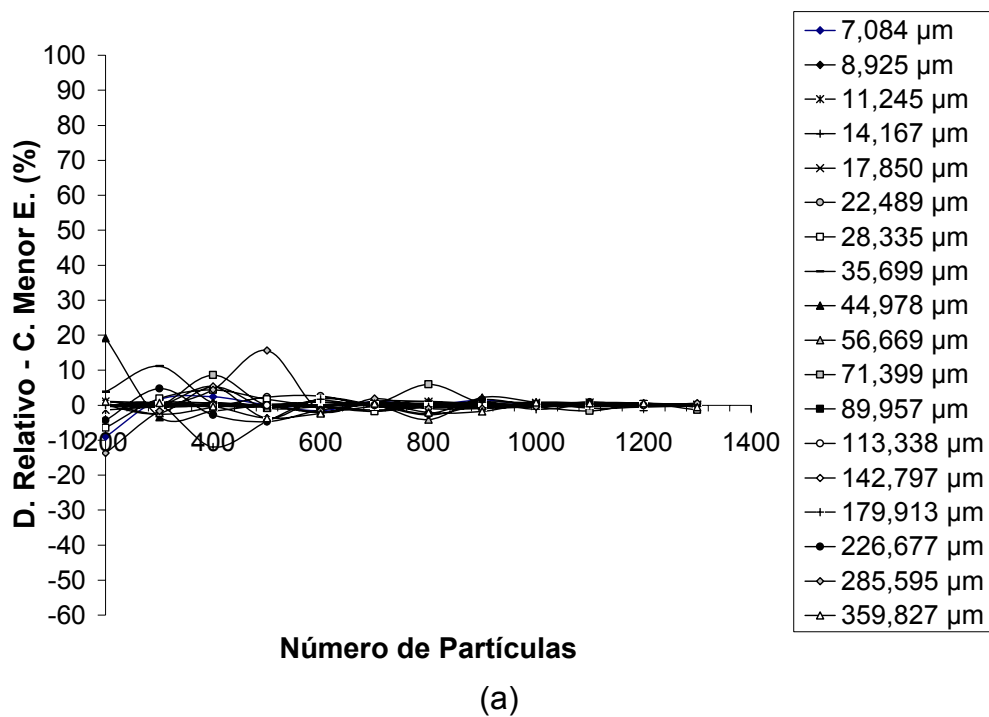
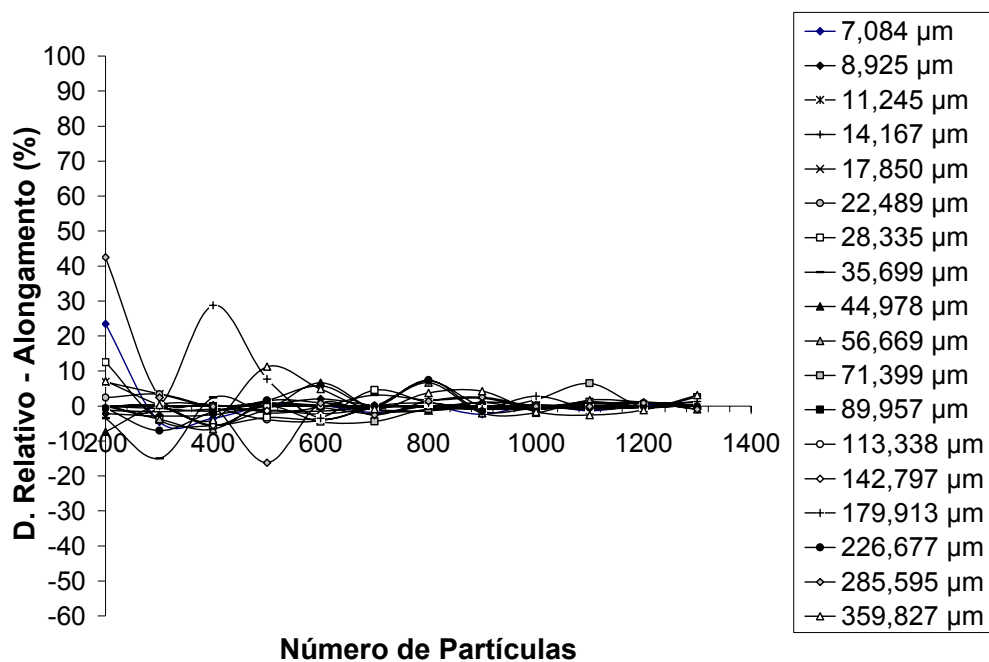
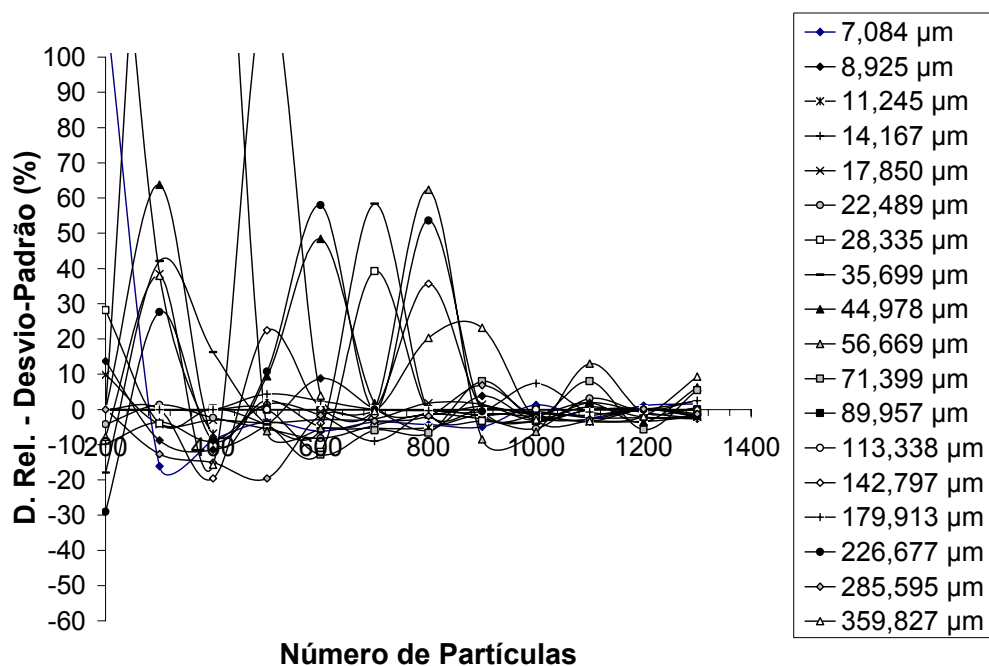


Figura A20: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.



(a)



(b)

Figura A21: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.

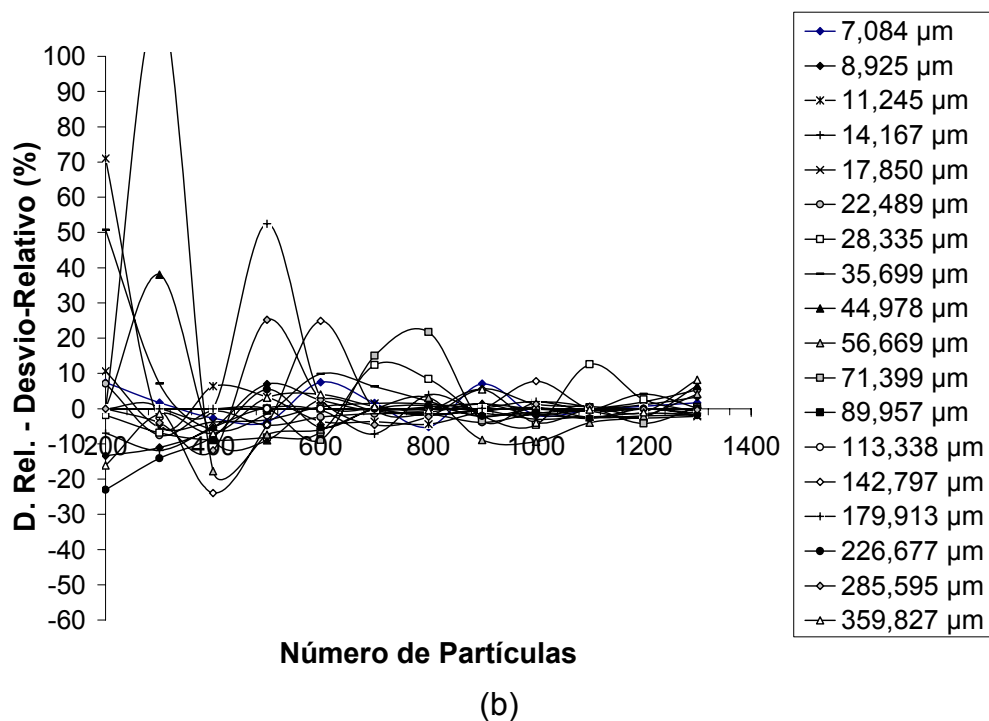
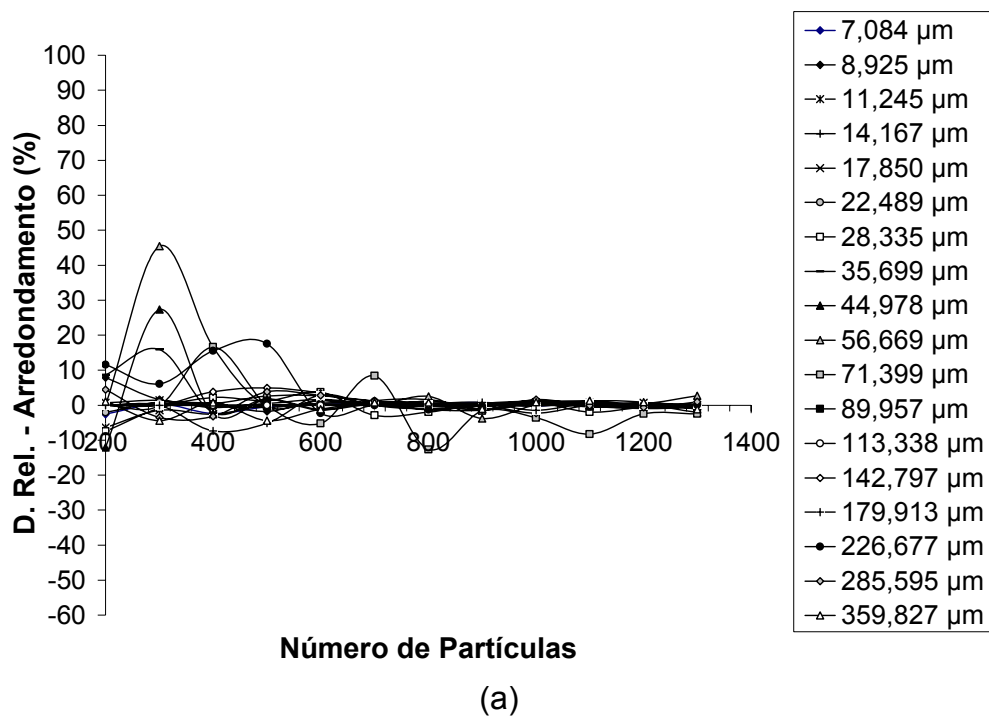


Figura A22: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.

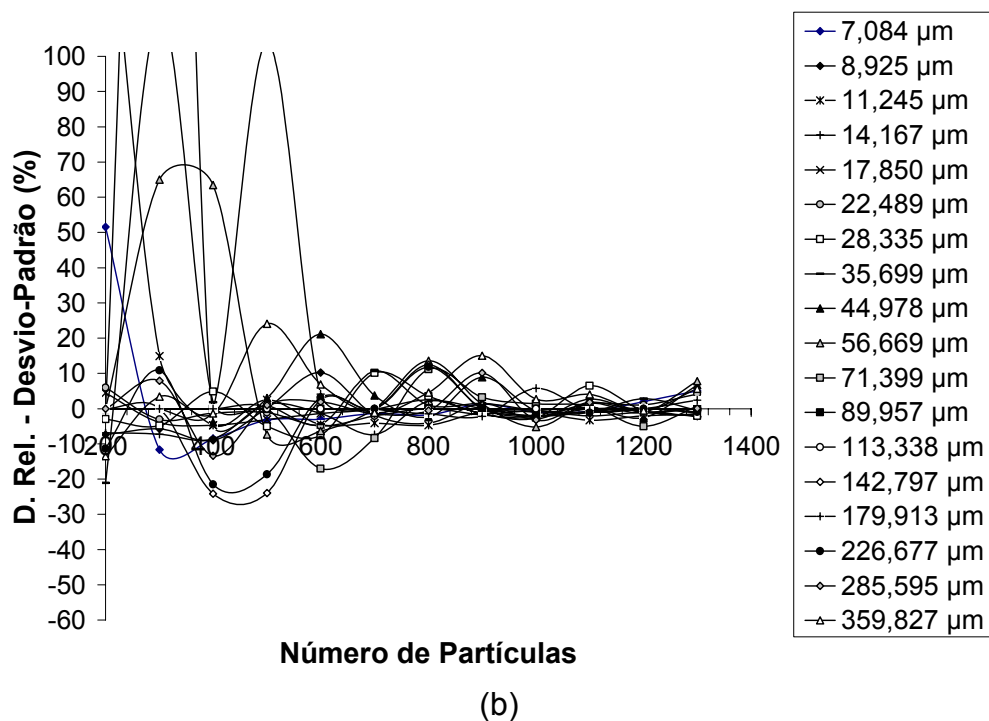
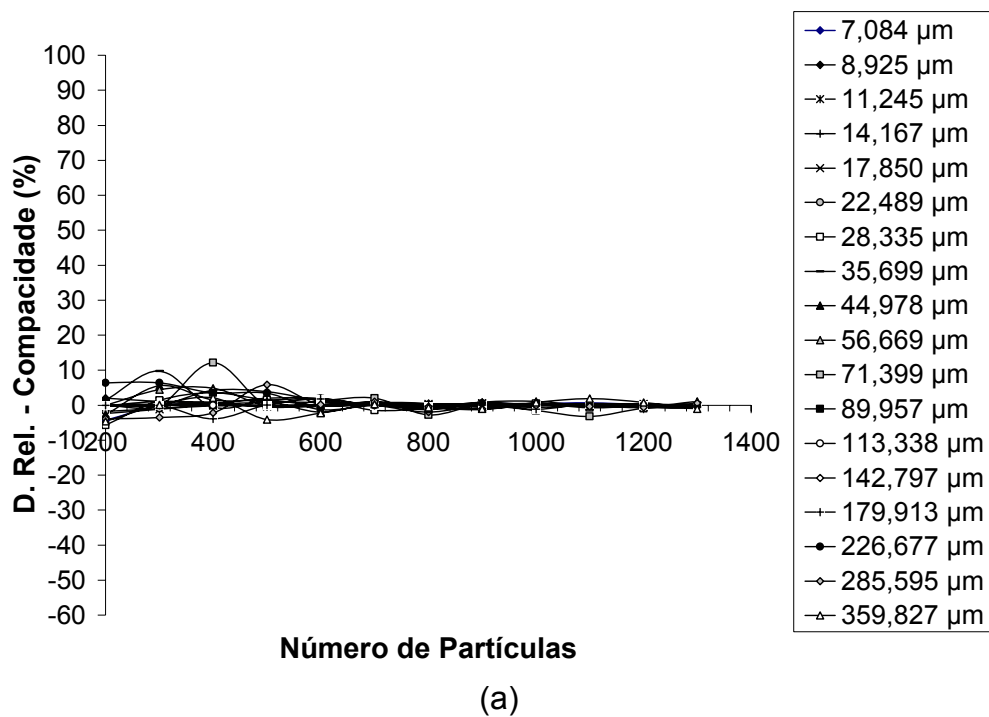


Figura A23: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para a matéria-prima, amostra 3: (a) compactação, (b) desvio-padrão.

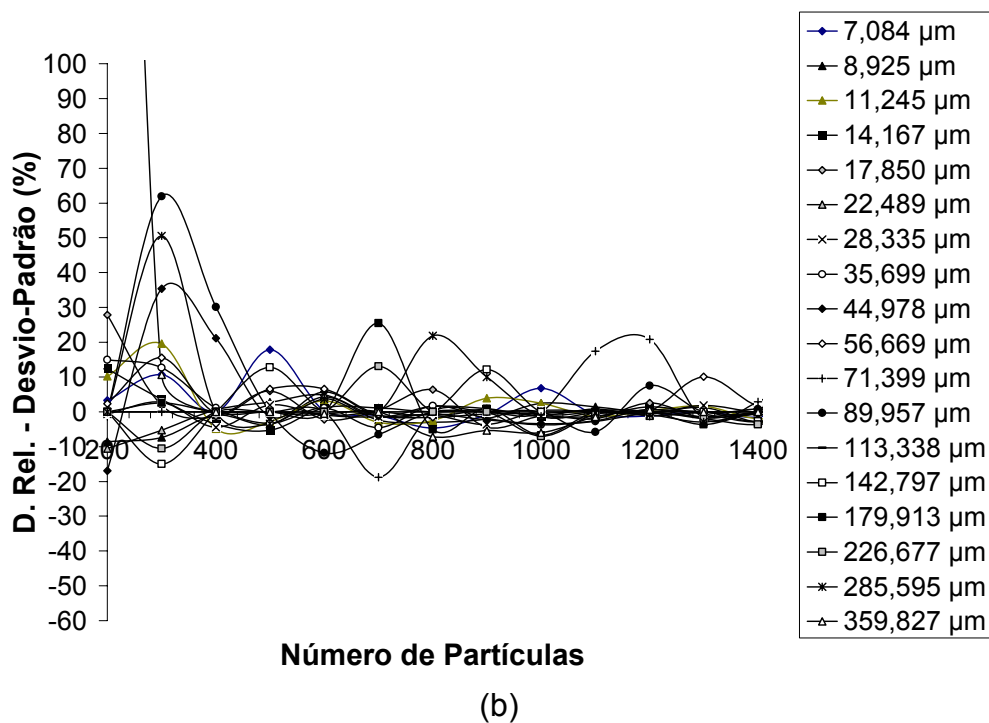
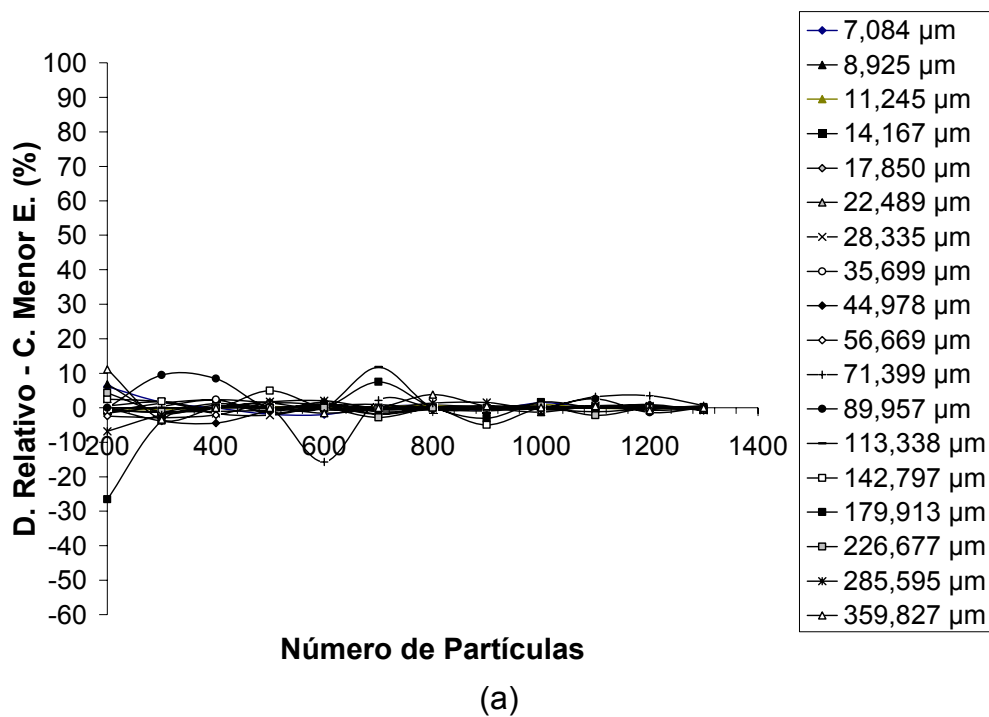


Figura A24: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para o produto granulado, amostra 1: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.

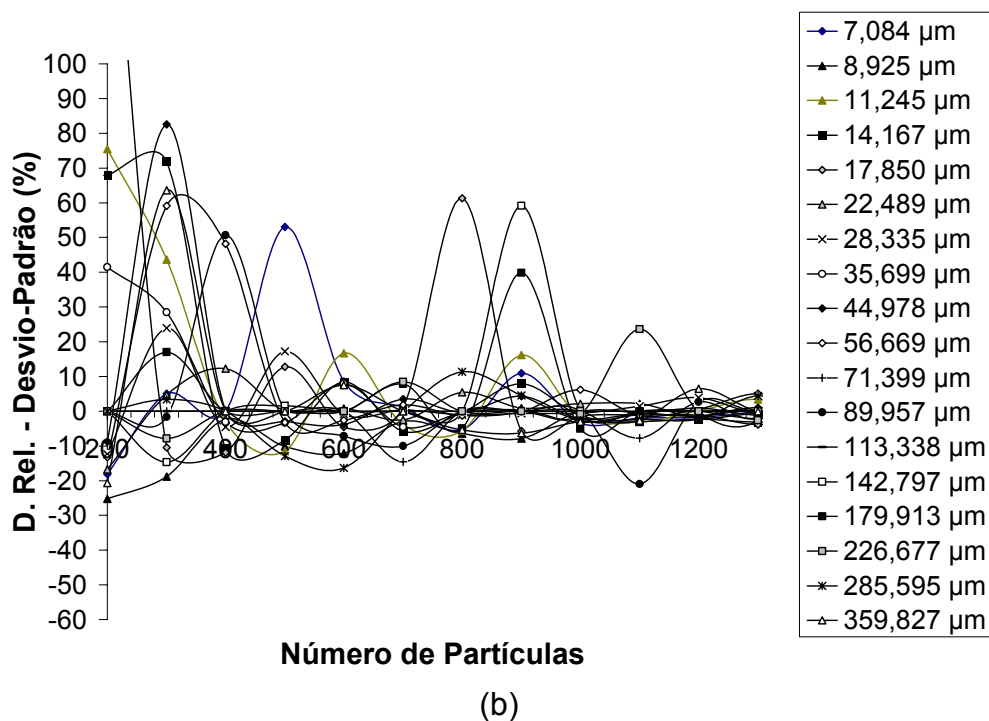
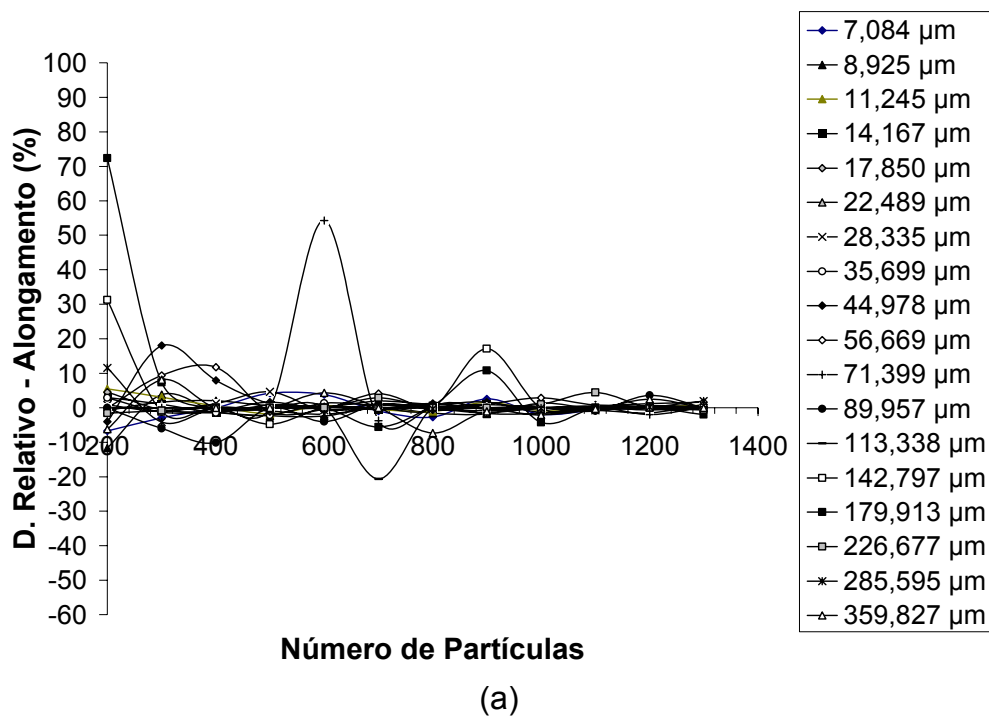


Figura A25: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas, para o produto granulado, amostra 1: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.

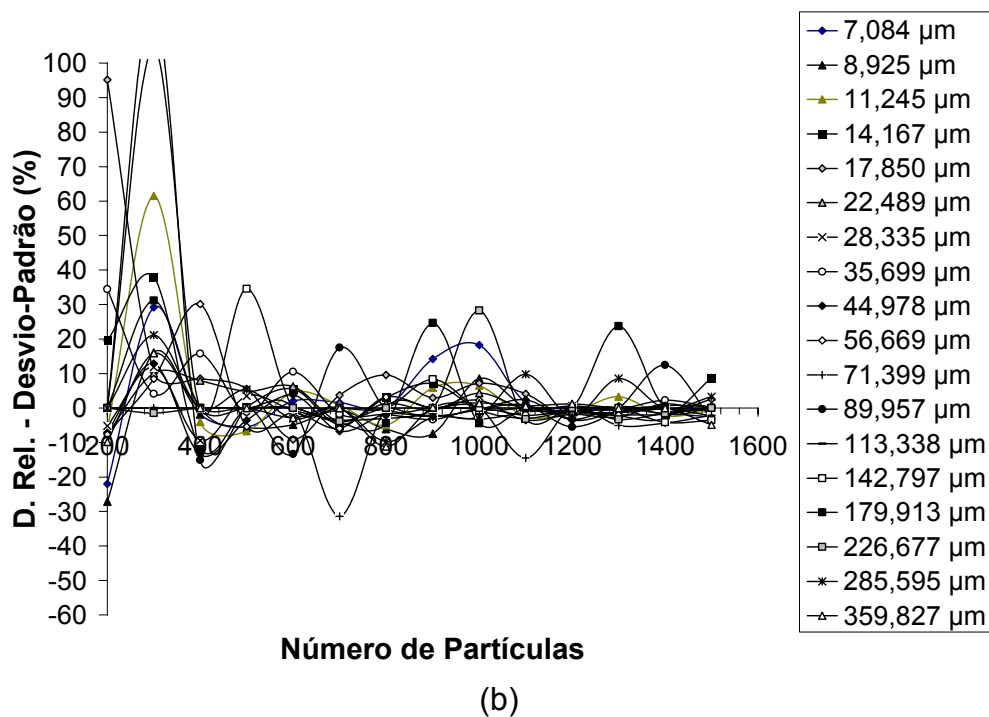
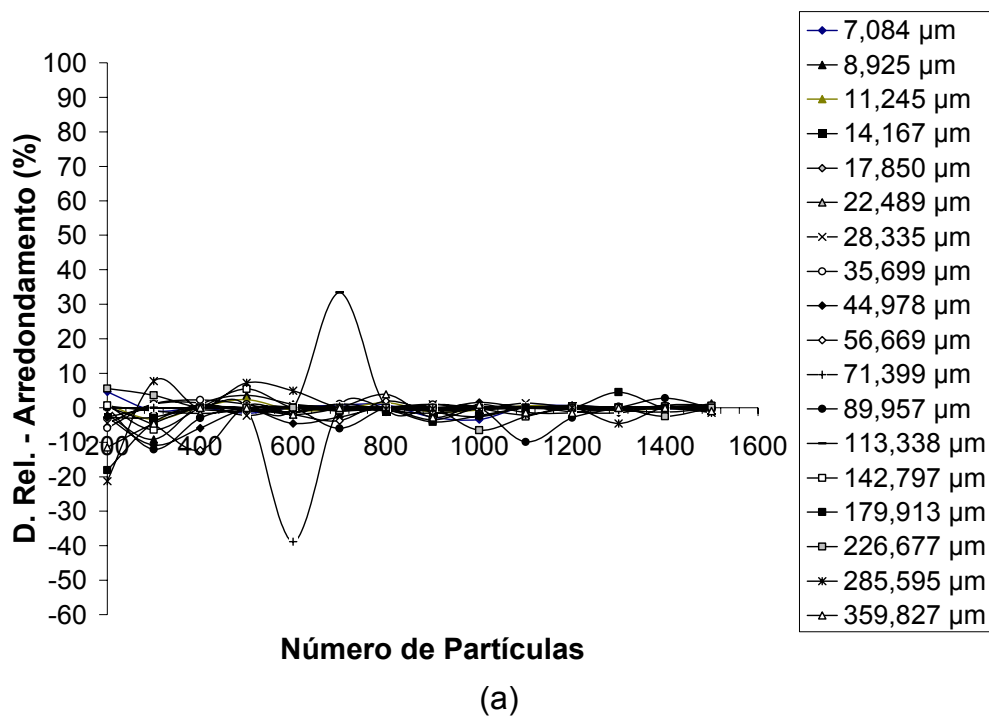


Figura A26: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 1: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.

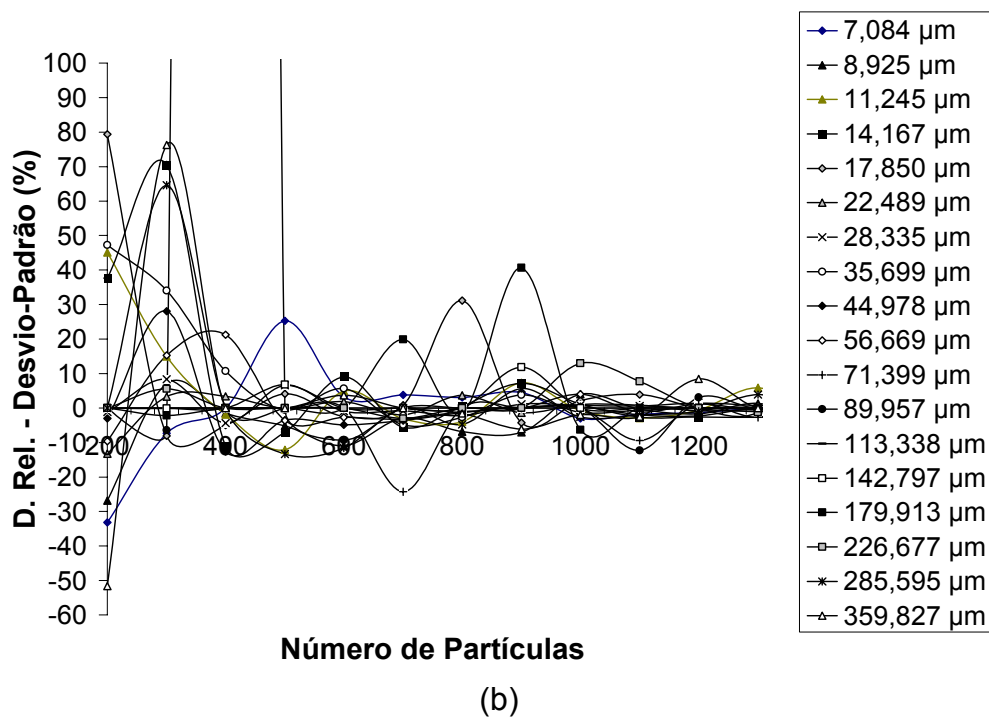
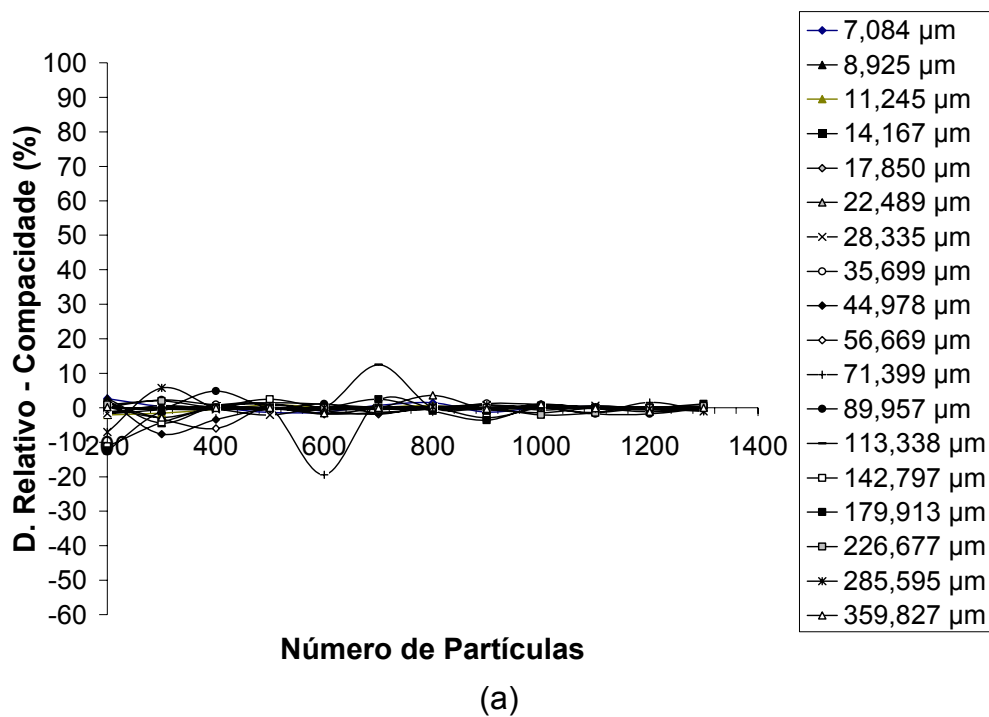


Figura A27: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 1: (a) compacidade, (b) desvio-padrão.

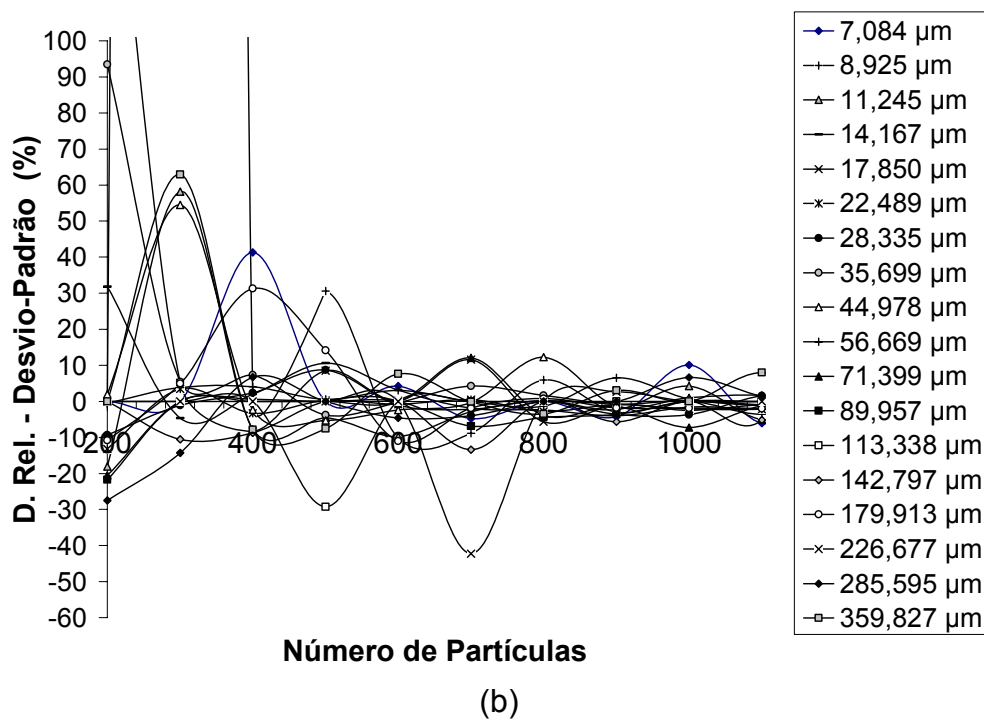
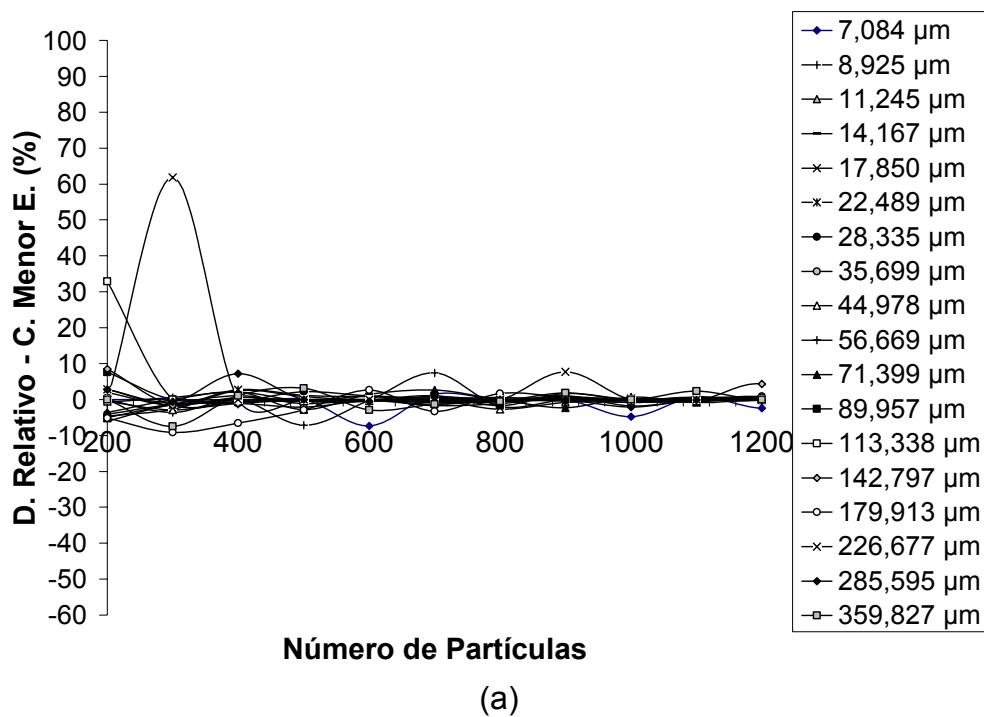


Figura A28: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.

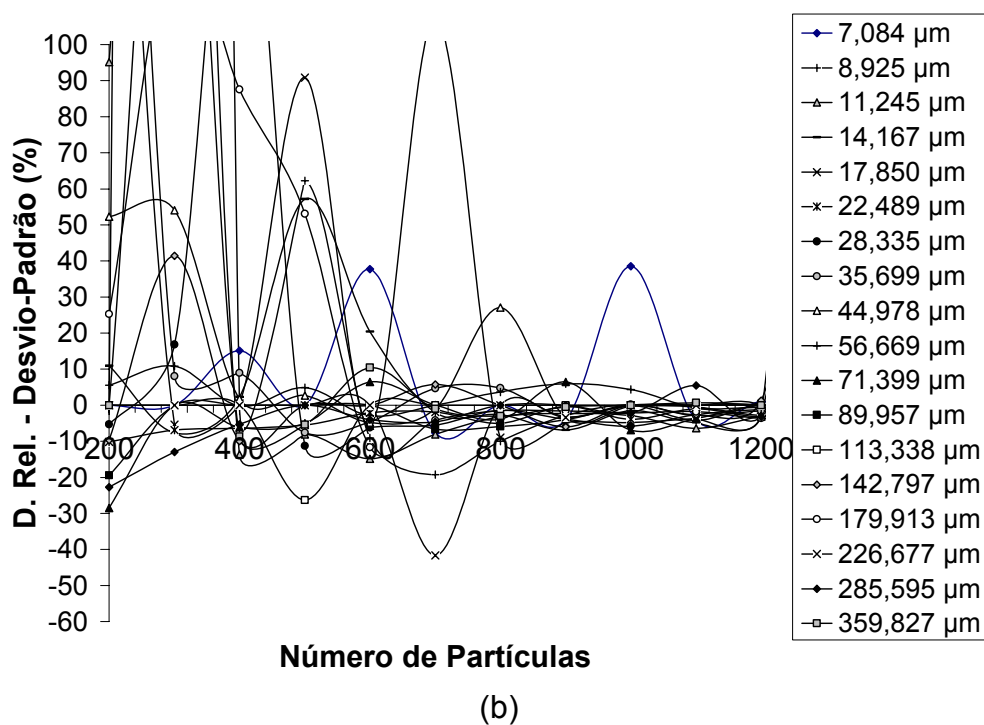
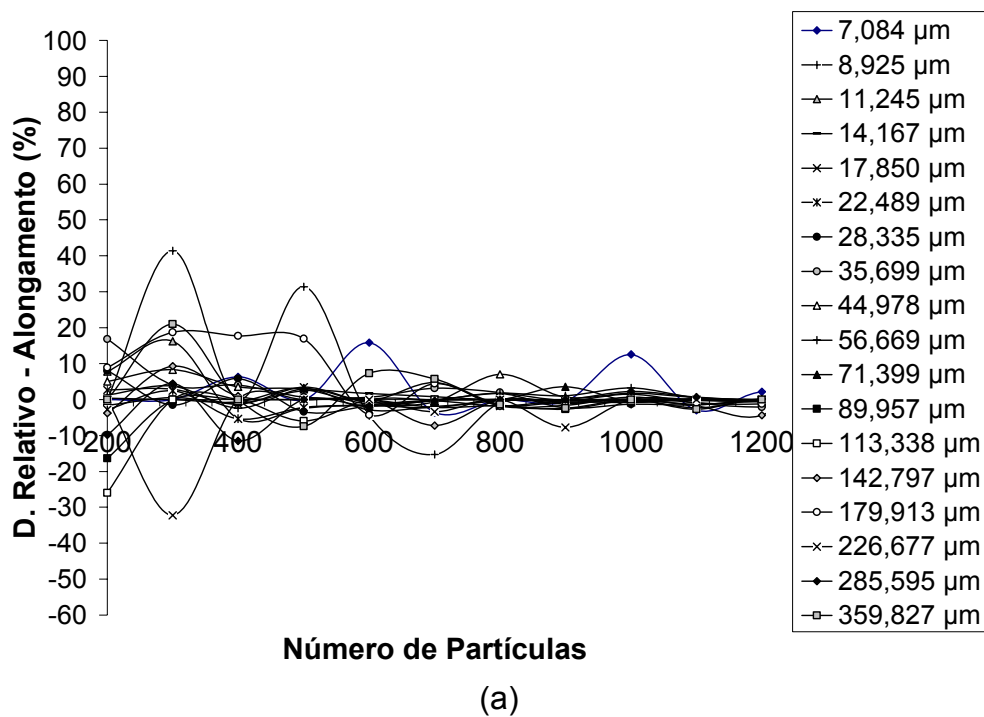
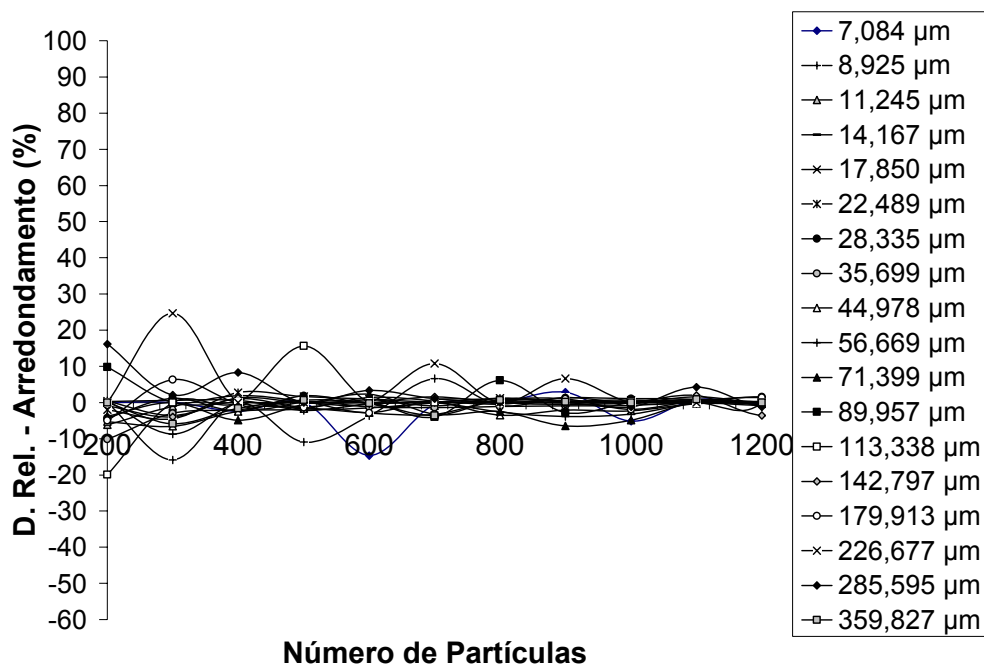
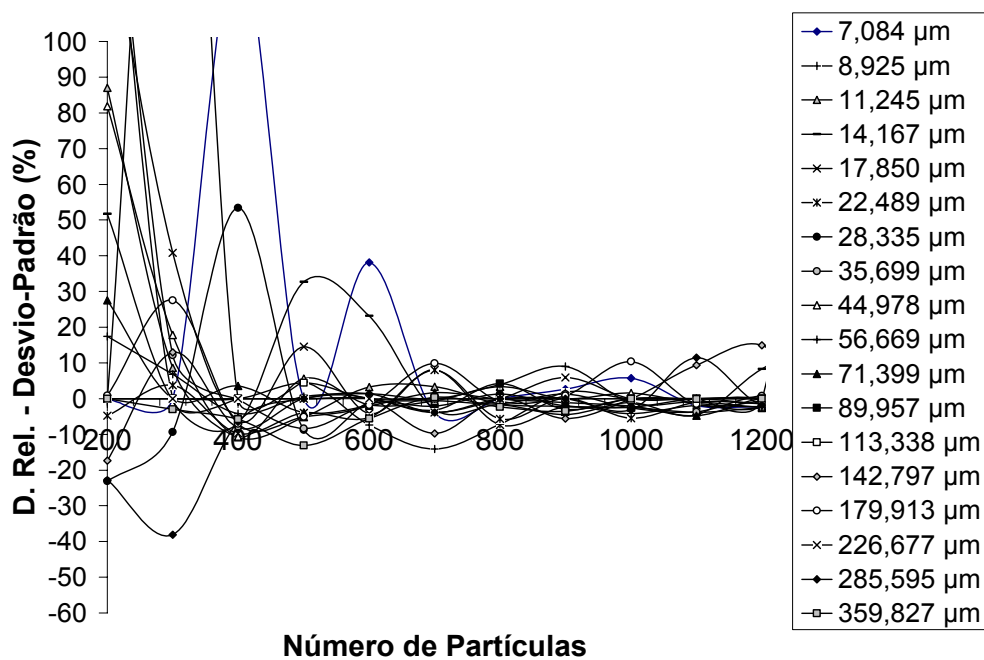


Figura A29: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.

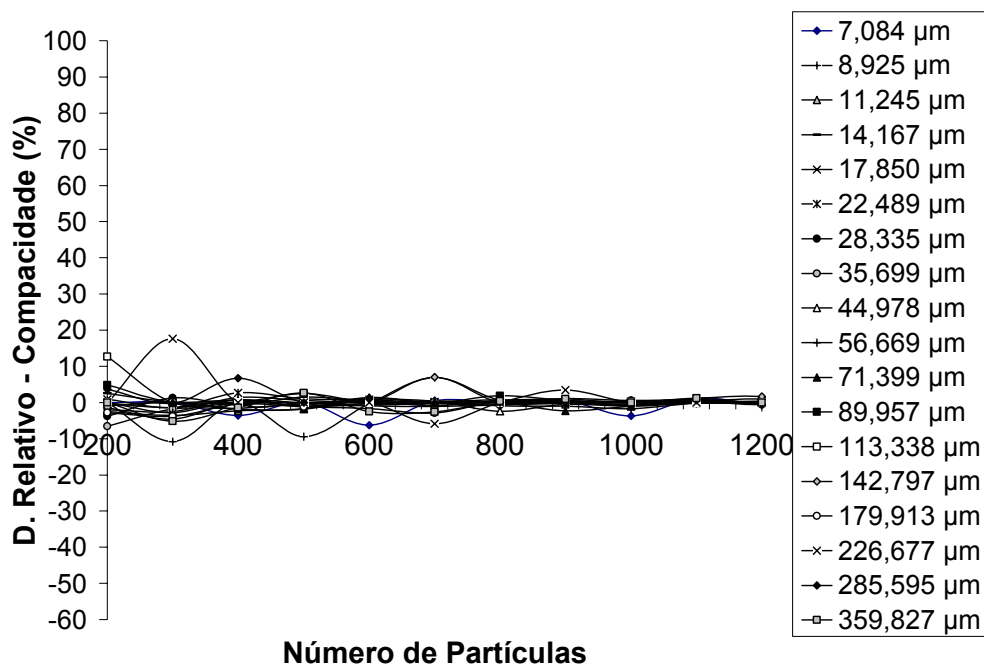


(a)

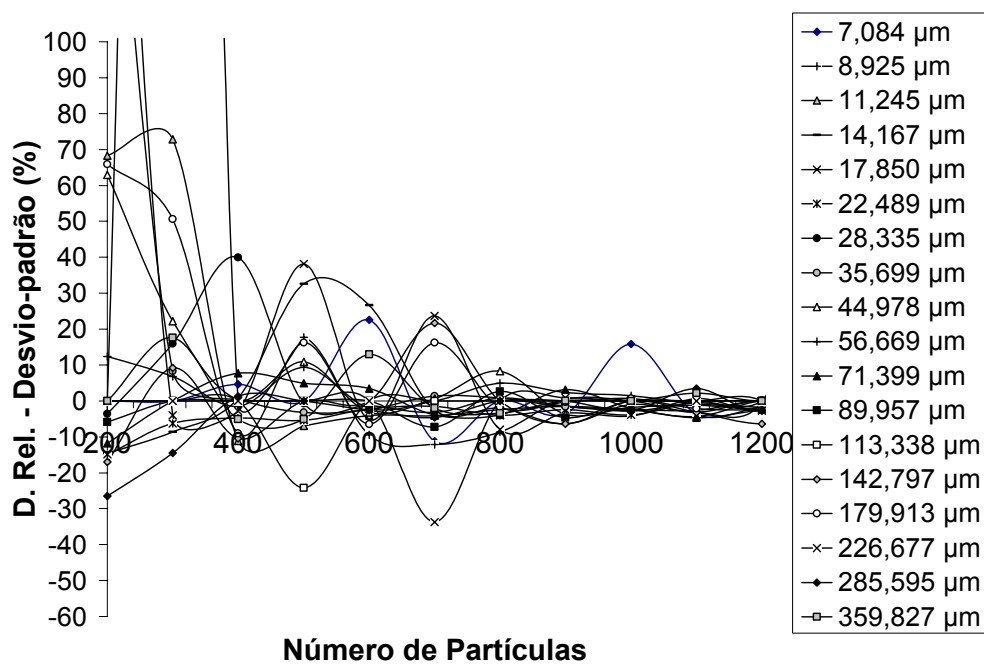


(b)

Figura A30: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.

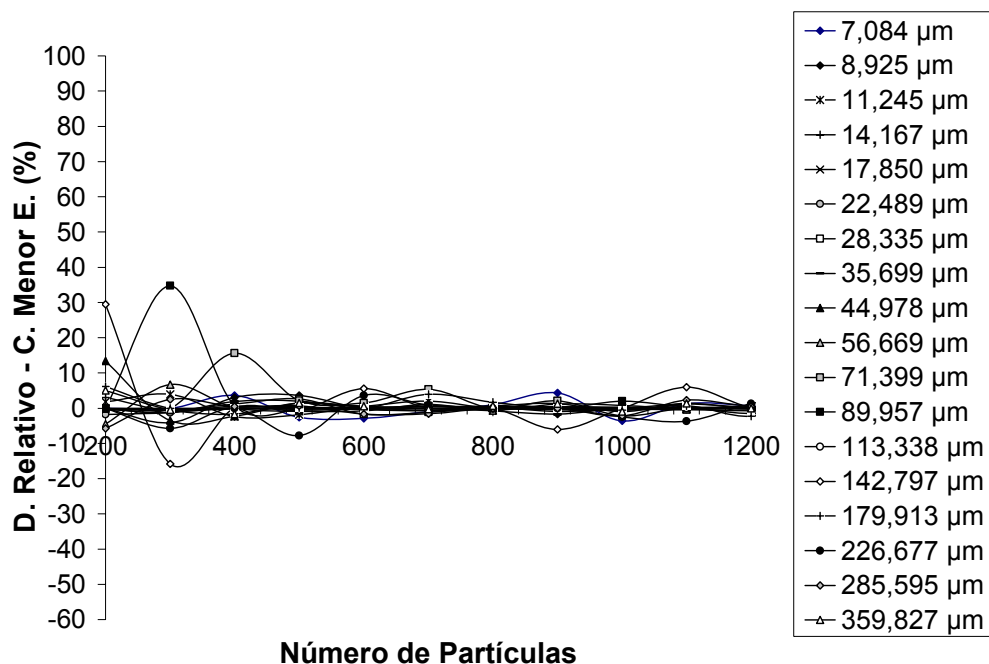


(a)

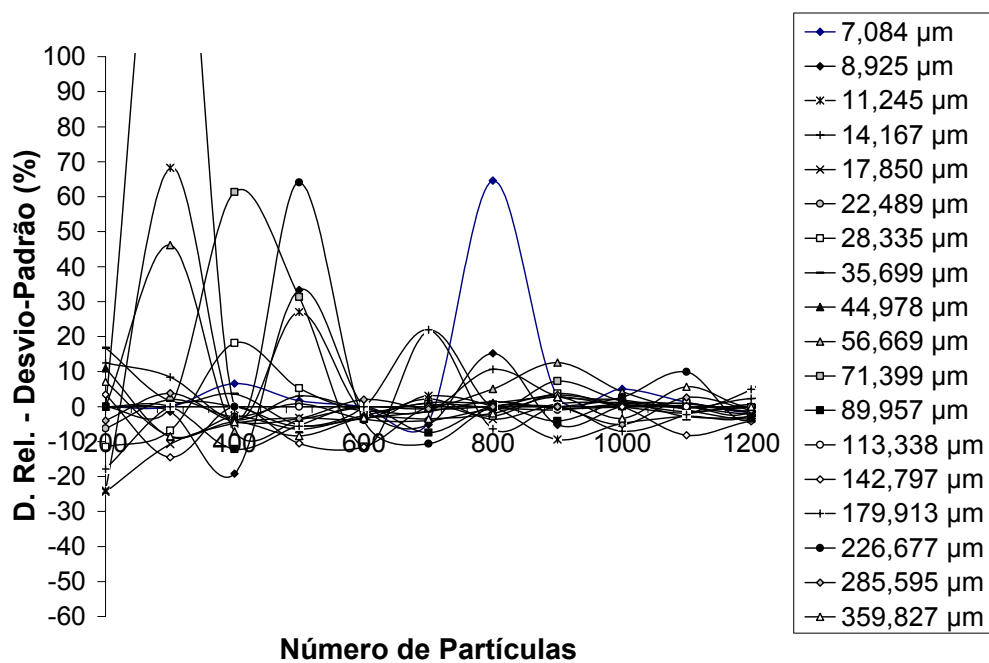


(b)

Figura A31: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 2: (a) compacidade, (b) desvio-padrão.



(a)



(b)

Figura A32: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) comprimento do menor eixo, (b) desvio-padrão.

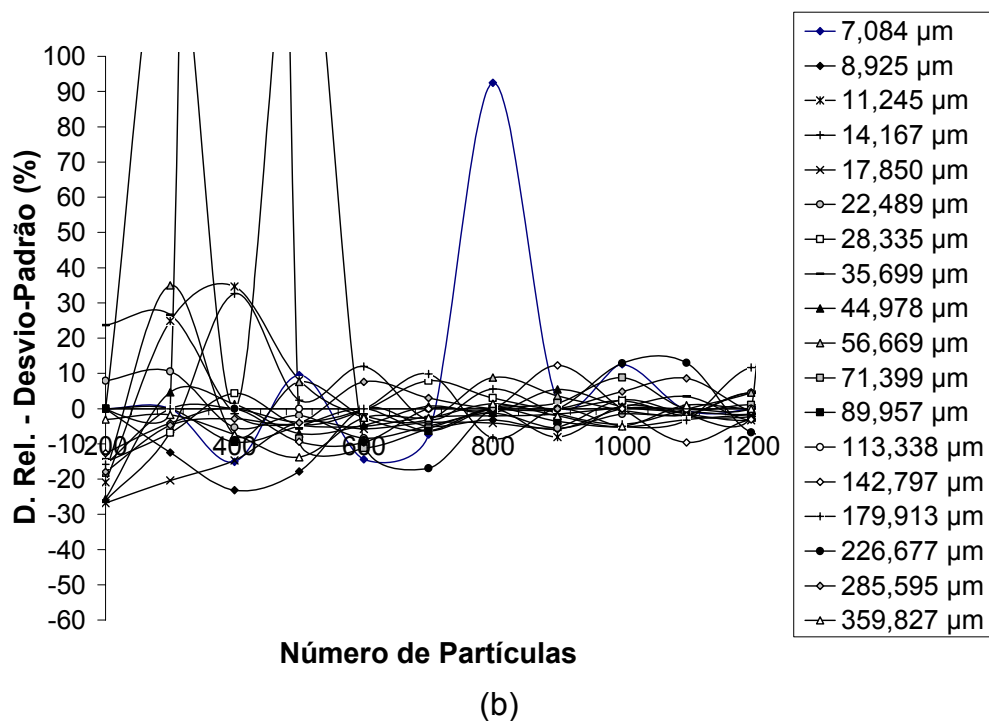
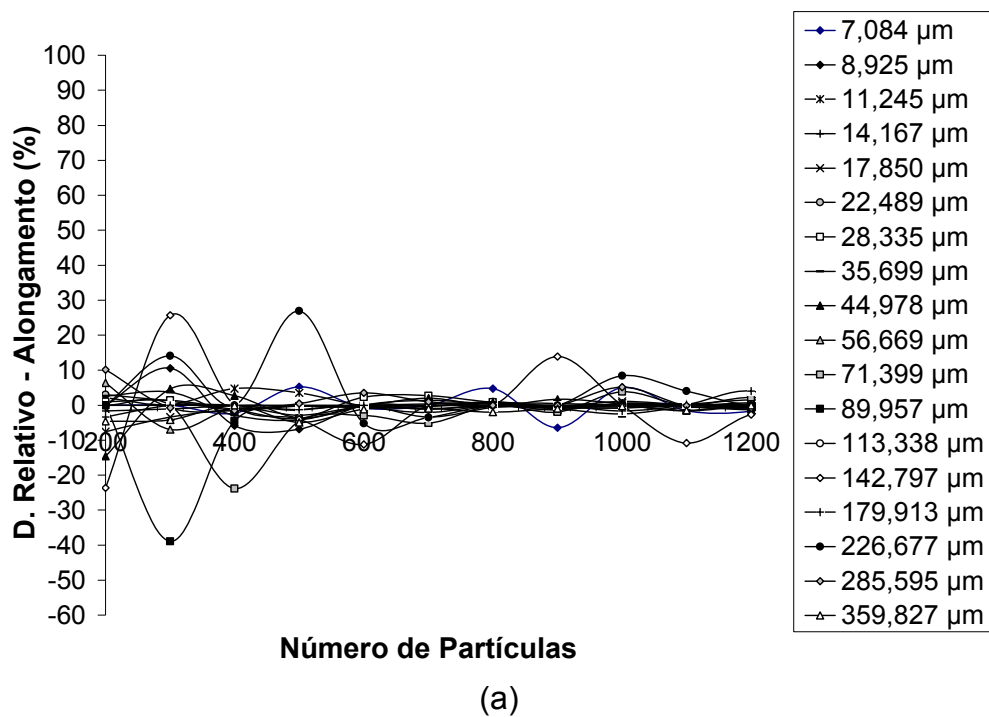
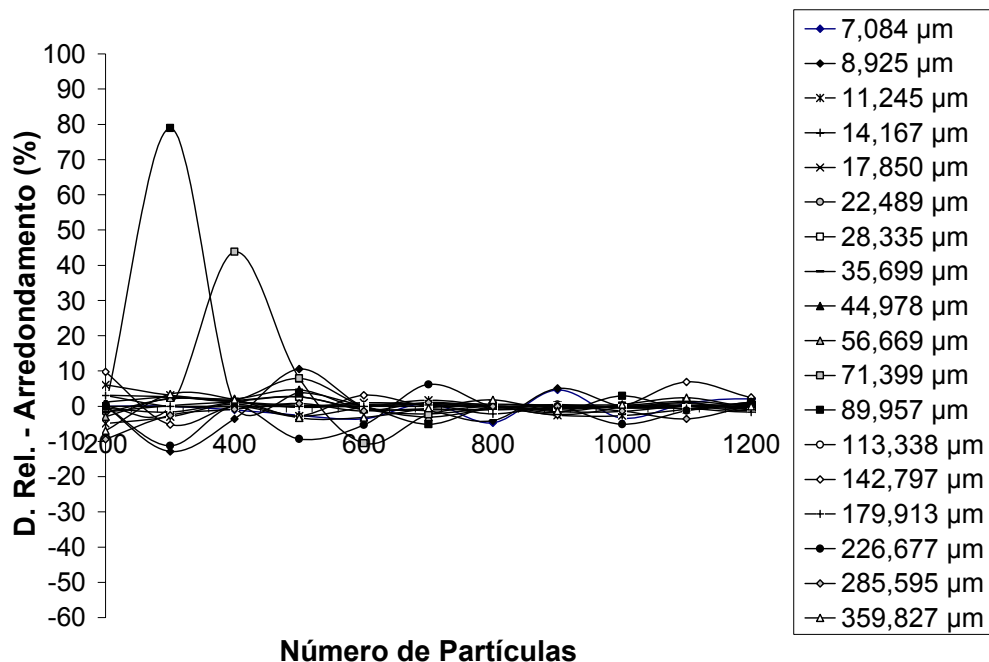
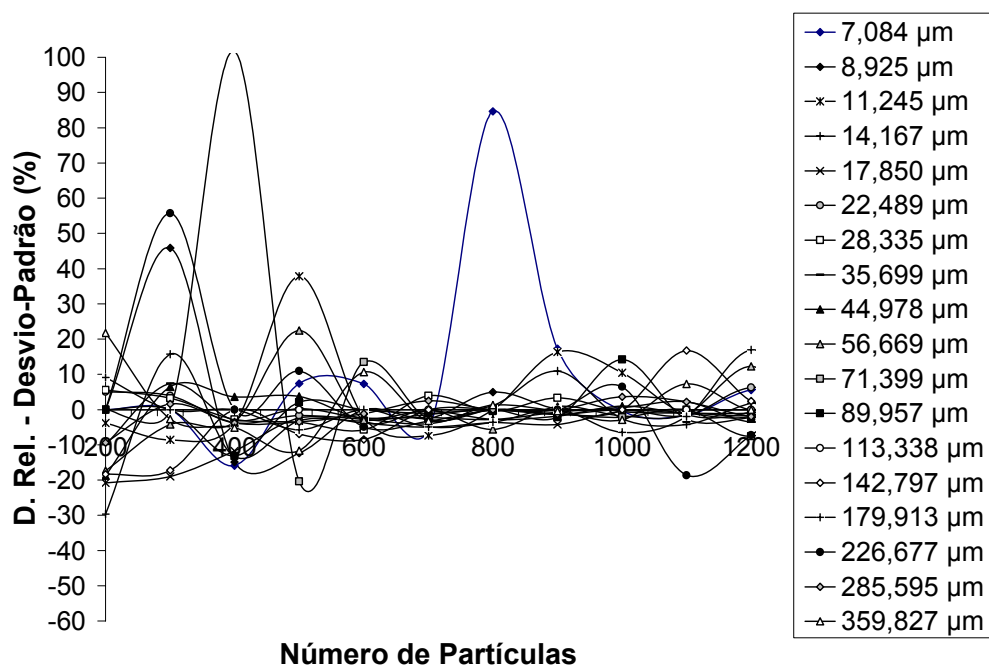


Figura A33: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) alongamento, (b) desvio-padrão.



(a)



(b)

Figura A34: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) arredondamento, (b) desvio-padrão.

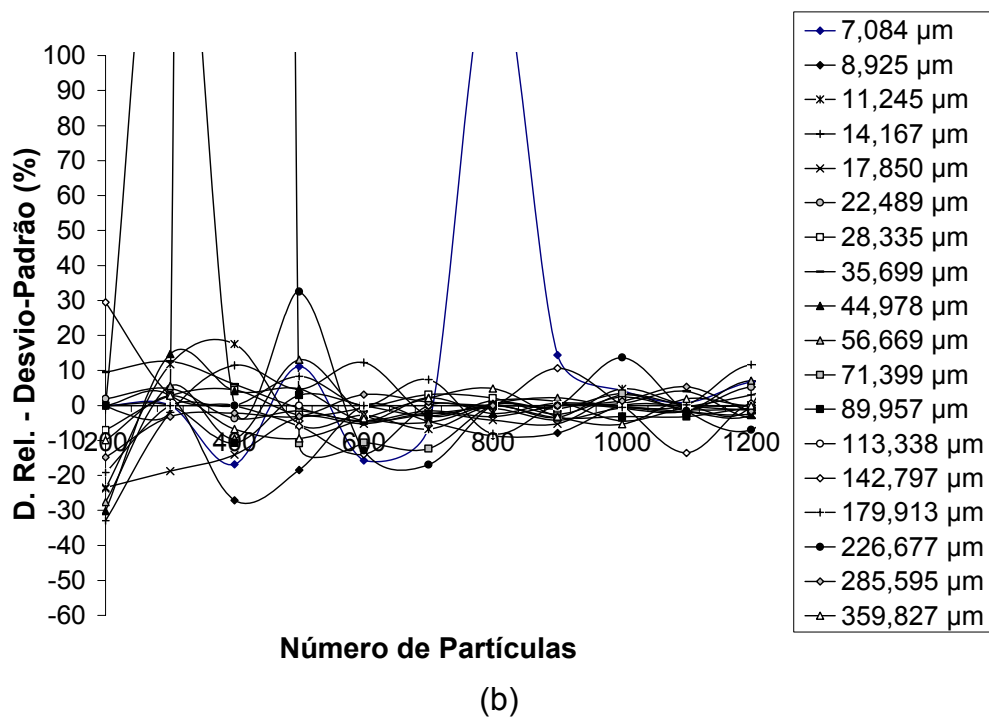
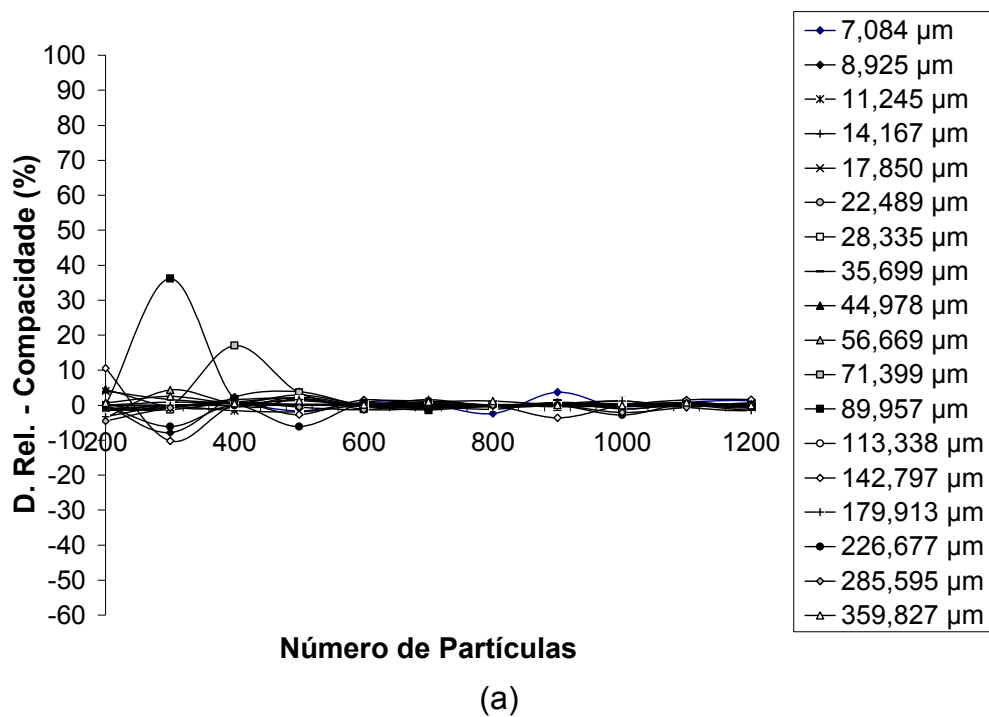


Figura A35: Variação do desvio-relativo com o aumento do número de partículas analisadas para o produto granulado, amostra 3: (a) compactação, (b) desvio-padrão.

A2. Cinética de Granulação: Médias e CV

Tabela A1: Valores médios e coeficiente de variação da cinética de granulação

Tempo	0'		4'		8'		12'		16'		20'	
	Média (%)	CV (%)	Média (%)	CV (%)	Média (%)	CV (%)	Média (%)	CV (%)	Média (%)	CV (%)	Média (%)	CV (%)
7,084	0,98	15	0,71	22	0,74	19	0,43	57	1,04	16	0,84	32
8,925	1,17	12	1,41	31	0,95	7	0,49	78	1,29	0	1,49	3
11,245	1,32	19	1,05	6	1,40	2	1,17	16	1,35	28	1,48	3
14,167	2,24	7	2,15	12	1,71	13	1,02	46	1,52	18	1,50	21
17,850	3,25	18	2,45	21	2,16	17	1,31	7	1,39	17	1,57	8
22,489	5,12	10	1,78	19	2,08	12	1,41	27	1,83	6	2,25	13
28,335	7,11	7	3,65	1	2,98	12	2,64	16	4,33	25	3,31	9
35,699	9,72	15	6,36	16	5,79	5	4,45	14	5,49	11	4,06	1
44,978	13,41	12	13,27	4	13,29	7	10,74	8	10,39	10	9,84	0
56,669	15,32	6	14,91	7	17,06	1	16,18	5	13,41	3	12,86	9
71,399	13,85	6	16,13	9	18,26	0	17,75	8	15,28	13	15,81	4
89,957	11,27	8	14,10	2	14,36	4	15,18	4	17,24	7	15,32	4
113,338	7,63	11	11,02	6	8,82	17	11,75	5	10,89	18	12,84	2
142,797	4,76	20	5,93	3	5,73	11	6,85	9	7,58	2	9,21	5
179,913	1,65	15	2,71	13	2,49	1	4,24	13	4,72	10	4,52	15
226,677	0,97	24	0,96	20	1,64	19	1,95	2	1,58	18	2,22	11
285,595	0,57	51	0,45	34	0,59	22	0,48	9	0,58	7	0,86	15
359,827	0,06	88	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,34	59
Nº Total de Partículas	4111107	14	2769364	2	2694963	12	2480525	5	2275570	3	2146486	4

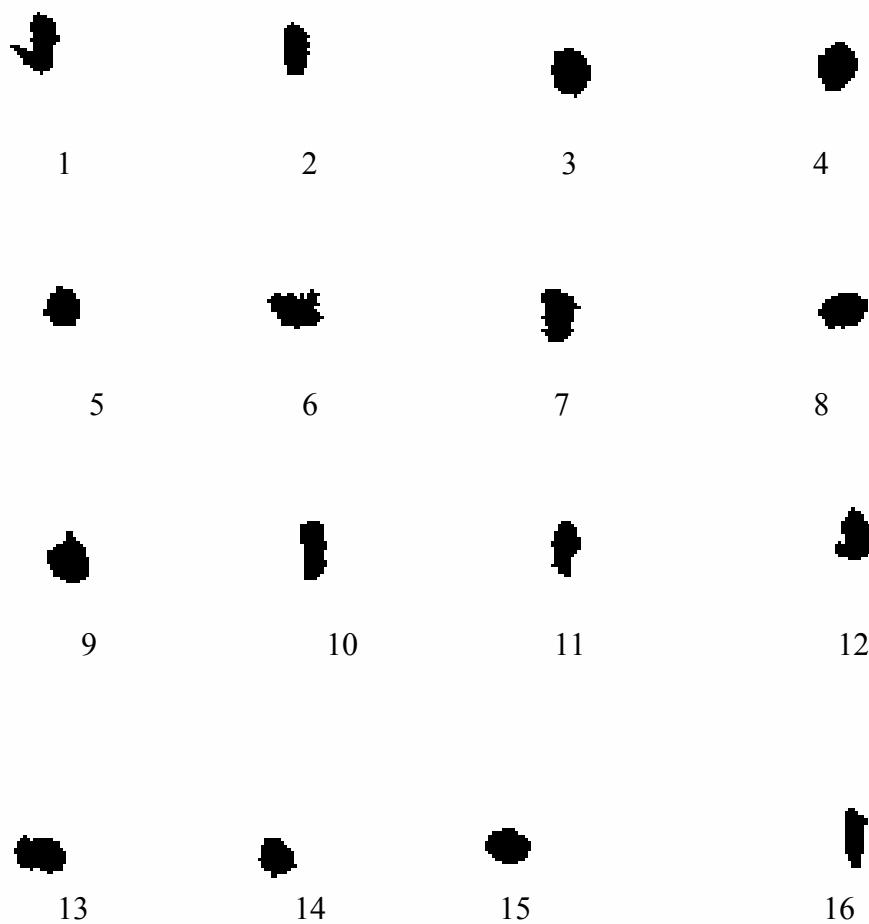
A3. Fotografias de Partículas em Alguns Intervalos de Tamanho

Figura A37: Fotografias de partículas pertencentes ao intervalos de diâmetro de 22,49 μm , no tempo de 20 minutos de granulação.

Tabela A2: Fatores de forma das partículas mostradas na Figura A37.

Partículas	D _{eq} (µm)	C. Menor Eixo (µm)	Alongamento	Arredondamento	Compacidade
1	27,286	26,937	1,383	0,440	0,733
2	23,429	12,567	2,515	0,616	0,741
3	26,885	23,099	1,281	0,871	0,909
4	26,986	24,182	1,270	0,839	0,879
5	23,195	22,252	1,122	0,750	0,929
6	26,885	21,570	1,606	0,481	0,776
7	27,086	24,182	1,351	0,594	0,829
8	25,749	19,600	1,535	0,821	0,856
9	27,386	23,099	1,368	0,716	0,867
10	24,891	15,041	2,399	0,656	0,690
11	23,429	16,657	2,000	0,644	0,703
12	25,855	20,763	1,506	0,724	0,827
13	27,187	19,048	1,684	0,711	0,848
14	22,722	19,048	1,306	0,770	0,913
15	24,891	21,069	1,290	1,003	0,916
16	22,602	10,535	3,385	0,630	0,634
Média	25,404	19,978	1,688	0,704	0,816
Desvio-Padrão	1,806	4,428	0,606	0,143	0,092
CV (%)	7,109	22,164	35,900	20,313	11,275

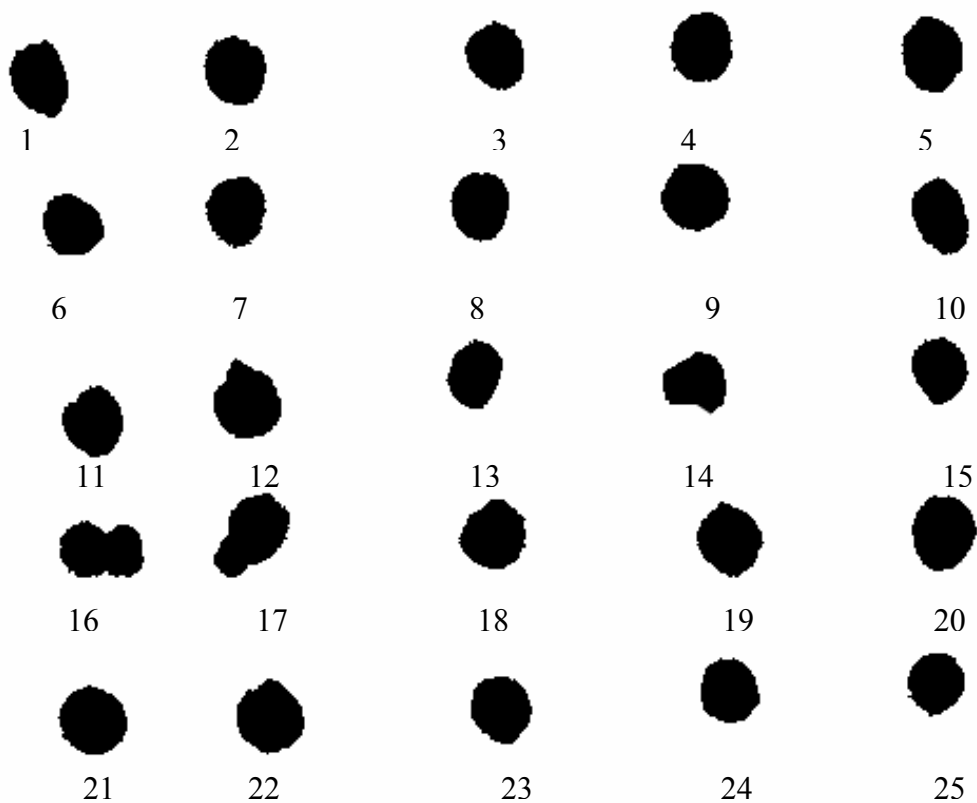


Figura A38: Fotografias de partículas pertencentes ao intervalos de diâmetro de 56,67 μm , no tempo de 20 minutos de granulação.

Tabela A3: Fatores de forma das partículas mostradas na Figura A38.

Partículas	D_{eq} (µm)	C. Menor Eixo (µm)	Alongamento	Arredondamento	Compacidade
1	63,545	52,021	1,443	0,817	0,846
2	63,801	60,234	1,153	0,793	0,919
3	60,702	54,700	1,230	0,795	0,902
4	64,689	61,427	1,120	0,821	0,940
5	66,061	58,179	1,293	0,806	0,878
6	59,481	55,629	1,134	0,858	0,943
7	62,727	57,143	1,220	0,690	0,900
8	62,074	56,201	1,187	0,822	0,931
9	65,855	62,971	1,071	0,809	0,976
10	62,51	50,268	1,500	0,753	0,829
11	62,292	58,435	1,180	0,800	0,903
12	68,682	63,376	1,248	0,787	0,869
13	58,374	52,021	1,281	0,789	0,876
14	58,699	55,437	1,167	0,803	0,908
15	58,141	52,307	1,240	0,790	0,896
16	68,325	51,650	1,621	0,650	0,816
17	70,594	58,216	1,555	0,687	0,780
18	64,773	63,376	1,072	0,776	0,953
19	65,149	61,635	1,203	0,798	0,878
20	67,203	61,183	1,205	0,839	0,911
21	66,143	61,980	1,093	0,843	0,976
22	67,203	62,118	1,166	0,875	0,928
23	62,03	58,326	1,158	0,847	0,918
24	60,342	54,895	1,167	0,875	0,942
25	57,341	53,636	1,159	0,807	0,923
Média	63,469	57,495	1,235	0,797	0,902
Desvio-Padrão	3,594	4,129	0,145	0,055	0,048
CV(%)	5,663	7,181	11,741	6,901	5,322

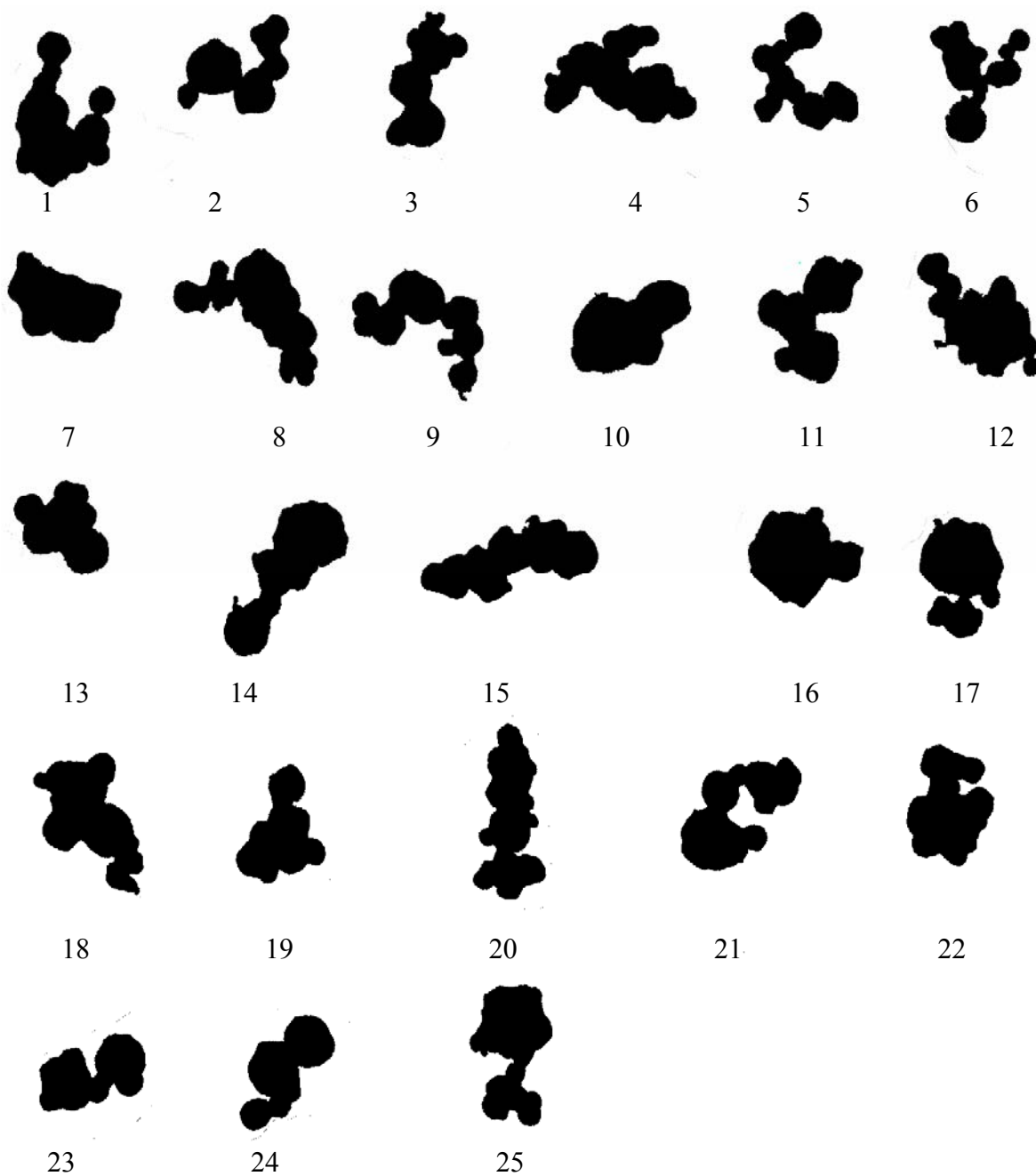


Figura A39: Fotografias de partículas pertencentes ao intervalos de diâmetro de 226,68 μm , no tempo de 20 minutos de granulação.

Tabela A4: Fatores de forma das partículas mostradas na Figura A39.

Partícula	D_{eq} (µm)	C. Menor Eixo (µm)	Alongamento	Arredondamento	Compacidade
1	282,310	260,447	1,635	0,257	0,663
2	239,584	250,532	1,479	0,272	0,646
3	235,004	164,205	2,343	0,314	0,611
4	283,75	252,830	1,668	0,275	0,673
5	233,566	305,412	1,103	0,213	0,693
6	229,446	266,522	1,331	0,197	0,647
7	249,986	208,185	1,564	0,565	0,768
8	282,695	208,021	2,198	0,260	0,618
9	261,192	238,164	1,742	0,206	0,629
10	267,117	244,627	1,512	0,533	0,722
11	260,034	272,720	1,324	0,319	0,720
12	280,427	273,376	1,631	0,249	0,629
13	230,898	234,698	1,276	0,485	0,771
14	282,012	208,349	2,338	0,320	0,579
15	279,223	176,289	2,784	0,329	0,569
16	266,597	270,701	1,165	0,560	0,846
17	260,379	218,889	1,543	0,352	0,771
18	277,916	255,550	1,684	0,332	0,646
19	232,691	218,039	1,533	0,389	0,696
20	265,372	196,542	2,452	0,277	0,551
21	268,719	247,524	1,589	0,282	0,683
22	258,472	239,487	1,411	0,387	0,765
23	228,924	172,570	1,864	0,396	0,712
24	231,919	166,220	2,169	0,383	0,643
25	258,987	227,991	1,727	0,296	0,658
Média	257,889	231,116	1,723	0,338	0,676
Desvio-Padrão	19,773	37,066	0,429	0,105	0,071
CV (%)	7,667	16,038	24,898	31,065	10,503