



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



# Comparação de misturadores de sólidos através de análise estatística de propriedades de misturas

*Autor: Laura Drescher*

*Orientador: Marcio Schwaab*

Porto Alegre, dezembro de 16

## **RESUMO**

A dinâmica envolvida em processos de misturas de sólidos é um tópico de interesse de muitos pesquisadores; a teoria, contudo, continua subdesenvolvida. Sendo o processo de mistura de sólidos uma operação empírica, a validação de um novo equipamento envolve comparações frente a um processo controle. Nesse contexto, diante do interesse por parte da planta piloto em estudo em utilizar um novo misturador de sólidos, principalmente por questões econômicas, este trabalho apresenta resultados de umidade, distribuição por tamanho de partícula, poder de enchimento e concentração do composto N para duas misturas, as quais foram processadas através dos dois processos (o novo e o controle). As variâncias e médias de cada análise realizada foram comparadas através de testes estatísticos. Foi visto que o processo testado tem variabilidade menor do que o processo controle, para as quatro análises realizadas. Em termos de média, porém, o novo processo não foi capaz de reproduzir os resultados de distribuição por tamanho de partícula, quando comparado ao controle. A fim de utilizar o novo misturador de sólidos em substituição ao processo atual, são necessárias análises adicionais para avaliar o impacto das misturas na qualidade do produto final.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 2.1: Arranjo aleatório de partículas pretas e brancas .....	4
Figura 3.1: Disposição de equipamentos na linha de mistura de sólidos .....	8
Figura 3.2: Misturador de sólidos tipo tambor rotativo.....	8
Figura 4.1: Princípio de funcionamento de um analisador de fluxo contínuo .....	14
Figura 4.2: Testes estatísticos utilizados para comparação de variâncias .....	16
Figura 4.3: Testes estatísticos utilizados para comparação de médias .....	16
Figura 5.1: Variabilidade dos processos com relação ao conteúdo de umidade da mistura P05 .....	21
Figura 5.2: Variabilidade dos processos com relação ao conteúdo de umidade da mistura P06 .....	22
Figura 5.3: Variabilidade dos processos com relação à massa retida na peneira de 10 mesh, para a mistura P05 .....	25
Figura 5.4: Variabilidade dos processos com relação à massa retida no fundo do equipamento de teste de peneiramento, para a mistura P06.....	26
Figura 5.5: Variabilidade dos processos quanto ao poder de enchimento da mistura P05	28
Figura 5.6: Variabilidade dos processos quanto à concentração do composto N na mistura P05 .....	29
Figura 5.7: Variabilidade dos processos quanto à concentração do composto N na mistura P06 .....	30

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Número de repetições por processo e por mistura .....	9
Tabela 4.2: Número de amostras coletadas por processo e por análise .....	10
Tabela 4.3: Ordem aleatória para execução do Processo M2 em três tempos diferentes.	11
Tabela 4.4: Dimensões das telas para teste de peneiramento .....	13
Tabela 5.1: Conteúdo de umidade da mistura P05 quando processada durante 4 minutos .....	19
Tabela 5.2: Conteúdo de umidade da mistura P05 quando processada durante 8 minutos .....	20
Tabela 5.3: Conteúdo de umidade da mistura P05 quando processada durante 12 minutos .....	20
Tabela 5.4: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação ao conteúdo de umidade .....	20
Tabela 5.5: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação ao conteúdo de umidade .....	22
Tabela 5.6: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação à distribuição por tamanho de partícula .....	24
Tabela 5.7: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação à distribuição por tamanho de partícula .....	26
Tabela 5.8: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação ao poder de enchimento .....	27
Tabela 5.9: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação ao poder de enchimento .....	28
Tabela 5.10: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação à concentração do composto N na mistura .....	29
Tabela 5.11: Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação à concentração do composto N na mistura .....	30

**SUMÁRIO**

Resumo	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iv
Sumário	v
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Processos de mistura	2
2.2 Características da mistura	3
2.3 Mecanismos de mistura	4
2.4 Equipamentos	5
2.4.1 Tambor Rotativo	5
2.4.2 Misturador de Cinta	6
3 Estudo de Caso	7
3.1 Descrição do Processo	7
4 Materiais e Métodos	9
4.1 Metodologia Experimental	9
4.1.1 Composição das misturas	9
4.1.2 Tempo de processamento	9
4.1.3 Repetições	9
4.1.4 Amostragem	10
4.1.5 Aleatoriedade na execução dos processos	11
4.2 Metodologia de Análise	11
4.2.1 Umidade	11
4.2.2 Determinação da distribuição por tamanho de partícula	12
4.2.3 Poder de enchimento	13
4.2.4 Composto N na mistura	14
4.3 Metodologia de Análise estatística	15
4.3.1 Teste de Levene	17
4.3.2 Teste de Fisher	17
4.3.3 ANOVA	17
4.3.4 Teste de Tukey	17
4.3.5 Teste de Dunnett	18
5 Resultados	19
5.1 Umidade	19
5.2 Distribuição por tamanho de partícula	23
5.3 Poder de enchimento	27
5.4 Composto N na mistura	28
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	31
7 Referências	33

APÊNDICE A	34
APÊNDICE B	36
APÊNDICE C	38
APÊNDICE D	40
APÊNDICE E	42

## **1 INTRODUÇÃO**

A mistura de materiais sólidos na forma de partículas ou pós é uma etapa necessária em diversos processos, estando presente em inúmeras indústrias, como as de fertilizantes, alimentos, cosméticos e fármacos. A mistura de materiais sólidos, embora utilizada desde o início das civilizações, ainda é uma operação realizada com certo empirismo, e pouco é conhecido a respeito dos mecanismos envolvidos.

Na planta piloto estudada neste trabalho, deseja-se realizar a etapa de mistura de sólidos em um tambor rotativo operado em batelada, em substituição ao processo de mistura atual, o qual opera de maneira contínua e utiliza dois misturadores em série. Esta substituição trará benefícios no sentido de que será menor o consumo de matéria-prima, assim como os custos com manutenção e limpeza de equipamentos e linhas. Também trará maior flexibilidade de operação da planta piloto, reduzindo o tempo de mistura. Em muitas situações de testes e produção de protótipos, é desejável a produção de quantidades pequenas de misturas (30 kg) de diferentes composições, situação que será viável através do processo em batelada.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo a comparação de algumas propriedades-chave de misturas geradas a partir dos dois processos, em batelada e contínuo, a fim de validar o uso do tambor rotativo. Além disso, estabeleceu-se como objetivo a avaliação da influência, ou não, do tempo de operação do processo em batelada nas características da mistura.

Para tal, duas misturas de sólidos de diferentes composições serão processadas através do processo de mistura atual e do tambor rotativo, o qual será operado em três tempos distintos. Amostras serão coletadas e analisadas em relação a quatro propriedades e, por fim, testes estatísticos de comparação de variâncias e médias serão utilizados para verificação de equivalência entre os resultados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No estudo de um processo de mistura de sólidos, é essencial o entendimento das características de misturas sólidas bem como de alguns equipamentos destinados a este fim. Por isso, neste capítulo será apresentada uma breve revisão sobre os tópicos relevantes para o desenvolvimento deste trabalho.

### 2.1 PROCESSOS DE MISTURA

Segundo Earle (1983), mistura é a dispersão de componentes uns sobre os outros, está presente em diversas indústrias e é provavelmente a mais encontrada dentre todas as operações unitárias. Infelizmente, é também uma das menos entendidas. Existem, contudo, alguns aspectos da mistura que podem ser medidos, sendo úteis no planejamento e projeto de operações de mistura.

Amin et al. (2004) comentam que as operações de mistura são bastante utilizadas em muitos processos industriais, sendo essenciais em inúmeras aplicações que contêm transformações físicas e químicas. Sastry et al. (1999) complementam que a combinação de ingredientes pode ser o principal objetivo, por exemplo, na preparação de alimentos, fertilizantes e cosméticos. Consequentemente, existem interesses industriais fundamentais no acompanhamento e estimativa da qualidade da mistura (apud PALMA; JUNIOR, 2010).

Equipamentos onde materiais sólidos são misturados podem ser utilizados para diversas operações, sendo operados de maneira contínua ou batelada. Operação contínua requer que o tempo de mistura coincida com o tempo de residência da partícula no equipamento, para que o produto de saída esteja adequadamente misturado. Equipamentos destinados a operarem em batelada misturam a amostra até que seja obtido um estado de mistura desejado. A qualidade da mistura pode ser observada através de amostragem depois que o processo tenha se encerrado, porém é caro retornar a amostra para uma mistura adicional, caso a qualidade não seja adequada (CLEARY; SINNOTT, 2008).

Devido à falta de entendimento da relação entre a geometria do misturador e a mistura de sólidos, poucos progressos têm ocorrido a fim de otimizar os processos de mistura. Os maiores desafios incluem (Cleary; Sinnott, 2008):



- aumento de escala laboratorial à escala industrial,
- garantia de desempenho em diferentes condições (normalmente em relação ao nível de amostra no misturador e velocidade),
- garantia de desempenho do misturador com novos materiais ou uma nova composição de mistura;
- atingimento das propriedades da mistura à medida em que aumentam as exigências de qualidade do produto.

## **2.2 CARACTERÍSTICAS DA MISTURA**

Segundo Sastry et al. (1999), a grande diferença entre propriedades da mistura, como a distribuição por tamanho de partícula, densidade e conteúdo de umidade nos sólidos pode tornar o processo de mistura muito difícil. Há uma tendência natural de segregação onde, por exemplo, partículas menores e mais pesadas tendem a afundar através de partículas maiores e mais leves. Chaudhuri et al. (2006) complementam que a tendência da mistura em segregar é dependente de suas propriedades físicas, como densidade da partícula, formato e grau de coesão.

Em alguns casos, pode haver necessidade de uma preparação prévia dos componentes da mistura para evitar grandes diferenças nas propriedades dos mesmos. A perda de material em forma de poeira pode ser considerada uma forma de segregação da mistura e não deve ser potencializada pela sucção do coletor de poeira. Ainda, se um componente que será misturado está aglomerado, alguns dispositivos de quebra devem ser utilizados, de forma a evitar a segregação da mistura e garantir a dispersão deste componente nos demais (SASTRY et al., 1999).

Idealmente, um processo de mistura inicia com os componentes agrupados em algum recipiente, porém ainda separados como componentes puros. Então, se pequenas amostras são retiradas deste recipiente, quase todas elas consistirão em componentes puros, cuja frequência de aparecimento é proporcional à fração do mesmo no recipiente como um todo. Conforme a mistura procede, cada vez mais as amostras conterão mais componentes, em proporções que se aproximam à inicial do recipiente (EARLE, 1983).

A mistura completa pode ser definida como o estado em que todas as amostras conterão os componentes nas mesmas proporções que a mistura inteira. Por outro lado, também é dito que o resultado de uma mistura não será um arranjo onde um tipo de

partícula estará exatamente ao lado de uma partícula de outro tipo. Ao contrário disso, espera-se uma mistura aleatória, como é visto na Figura 2.1 (EARLE, 1983; SASTRY et al., 1999).

**Figura 2.1:** Arranjo aleatório de partículas pretas e brancas



Adaptado de: SASTRY et al., 1999

Em vários processos químicos, a qualidade resultante de uma mistura intermediária ao processo irá determinar o sucesso das operações subsequentes (SUDAH; COFFIN-BEACH; MUZZIO, 2002). Em casos onde a mistura de sólidos será utilizada em etapas posteriores, como na fabricação de vidro ou plástico, a eficiência e o custo destas operações subsequentes podem estar relacionados às características da mistura. Nestes casos, o conhecimento da homogeneidade da mistura é necessário para determinar o impacto da mesma no processo.

### 2.3 MECANISMOS DE MISTURA

Assume-se que três mecanismos agem no processo de mistura. Um deles é a convecção, na qual existe a transferência de grandes grupos de partículas de um local para outro. Outro mecanismo é a mistura difusiva, definida como a distribuição de partículas sobre uma superfície recentemente desenvolvida. Por fim, o mecanismo de cisalhamento, que é o estabelecimento de planos de deslizamento de partículas no interior da mistura (LACEY (1954) apud GYENIS (1999) apud PALMA; JUNIOR, 2010).

- Convecção: surge a partir do movimento de um aglomerado de partículas que se deslocam umas sobre as outras pela ação do misturador. Os aglomerados se formam a cada rotação e, em seguida, são transferidos para outros locais no misturador. Desta forma, criam-se áreas de contato entre as diferentes partículas, conduzindo a uma mistura em larga escala (BRIDGWATER, 2012).

- **Difusão:** é a distribuição de partículas sobre uma nova superfície desenvolvida, onde o movimento individual das partículas assegura a mistura em pequena escala. No que diz respeito ao movimento aleatório das partículas sólidas, o mecanismo de mistura do tipo difusivo é análogo à difusão molecular. Este, porém, não é um processo físico governado por uma equação, como ocorre na difusão molecular em fluidos. Pelo contrário, o mecanismo de difusão surge como segue: o material passa um determinado período de tempo em um bloco denso; então, pela ação do misturador, o material é distribuído sobre uma superfície e, como resultado, uma nova configuração de contato partícula-partícula é criada (BRIDGWATER, 2012; PALMA; JUNIOR, 2010).
- **Cisalhamento:** a mistura ocorre pelo deslizamento de planos de partículas no interior do misturador, como consequência de uma ação mecânica. O cisalhamento pode ser também chamado de difusão-convecção, pois é considerado uma combinação dos dois mecanismos anteriores (FAN et al. (1970) apud PALMA; JUNIOR, 2010).

## **2.4 EQUIPAMENTOS**

Os equipamentos disponíveis para misturar pós e partículas granulares se apresentam em diversas geometrias. Conforme Bridgwater (2012), existem duas classes principais de misturadores: na primeira, o casco do equipamento gira, o material acompanha este movimento e os mecanismos de mistura dominantes são o cisalhamento e a difusão; na segunda, o casco é fixo e há rotores internos que causam agitação, sendo que o mecanismo de mistura dominante neste caso é a convecção.

### *2.4.1 Tambor Rotativo*

O tambor rotativo é um exemplo de equipamento que pertence à primeira classe anteriormente citada. Em operações em batelada o tambor normalmente é horizontal, embora não seja obrigatório. A rotação do reservatório promove tanto a mistura radial quanto a axial, sendo a primeira muito mais rápida. Estes misturadores são mais fáceis de utilizar para materiais de escoamento livre ou ligeiramente coesos, sendo menos adequados para partículas que se aglomeram. O esvaziamento é fácil se não houver aglomeração, mas, como todos os misturadores, ocorre segregação no momento da descarga (BRIDGWATER, 2012).

#### 2.4.2 *Misturador de Cinta*

Este tipo de misturador pode ter uma ou duas hélices funcionando como pás. Na configuração de hélice dupla, enquanto uma hélice empurra a mistura na direção axial próxima ao centro, a outra hélice desloca-se na direção oposta, próximo à parede. Este equipamento pode ser utilizado para uma vasta gama de materiais, desde pós secos até pastas, é uma boa escolha para aerar misturas e apresenta boa mistura radial, embora na direção axial a mistura não seja tão eficiente (BRIDGWATER, 2012).

### 3 ESTUDO DE CASO

#### 3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O presente estudo de caso foi realizado no setor de mistura de sólidos em uma planta piloto, localizada no Rio Grande do Sul. A mistura gerada neste setor não é o produto final desta operação, mas sim uma parte intermediária do processo. O processo atual de mistura – o qual será referido neste trabalho como Processo M1 – é composto por um cilindro misturador horizontal, seguido de um silo de mistura final, o qual distribui os componentes da mistura de sólidos em forma de torta.

O silo de mistura final é basicamente uma caixa retangular, com dois transportadores de cinta dispostos acima desta caixa, um deles na direção do comprimento da caixa e outro na direção da largura. Os transportadores dispõem a mistura sequencialmente em camadas e, após o enchimento do silo, a mistura repousa por cerca de duas horas, o que ajuda a homogeneizar a umidade. No momento de descarga do silo, uma esteira conduz a mistura para a saída e pinos removem “fatias” da mistura. Idealmente, cada fatia é uma sessão transversal que contém todos os componentes da mistura.

No Processo M1, cada componente da mistura é adicionado ao cilindro misturador através de esteiras, em proporções previamente definidas. A massa do componente principal é controlada por uma balança-mestre e a adição dos componentes secundários, chamados aditivos, é controlada por balanças-escravo, obedecendo uma proporção já definida. Este processo requer uma quantidade mínima de sólidos a serem misturados, em torno de 90 kg, utiliza até 4 esteiras para adição dos componentes secundários, além da linha de mistura composta por dois misturadores em série. O tempo total aproximado de processo é de 1 hora, incluindo as etapas de carga, descarga e limpeza.

A disposição dos equipamentos e linhas pode ser vista na Figura 3.1, onde o processo de mistura está destacado em vermelho. As esteiras e balanças para carga dos aditivos estão representadas pelo número 1, a alimentação do componente principal ocorre no ponto 2, o cilindro misturador corresponde ao número 3 e o número 4 representa o silo de mistura final.

**Figura 3.1:** Disposição de equipamentos na linha de mistura de sólidos

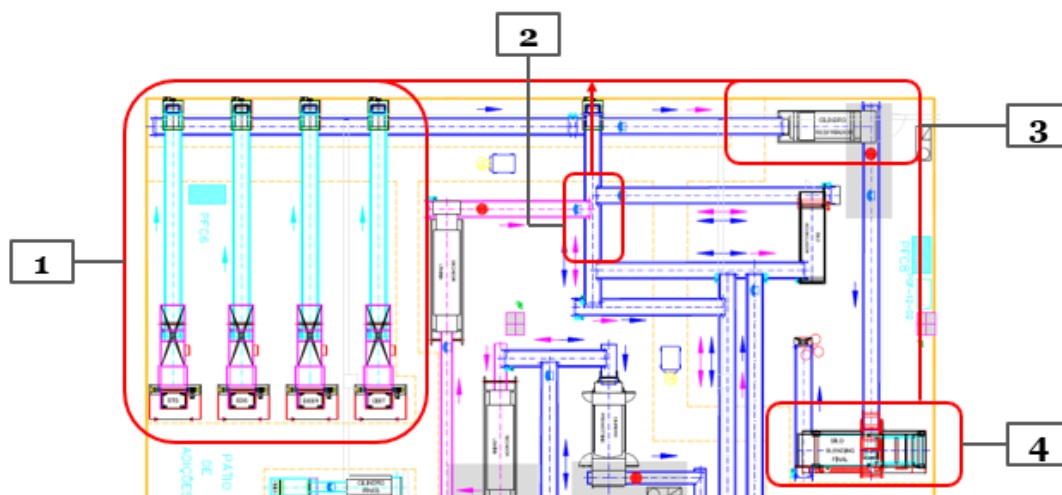


Imagem cedida pela planta piloto em estudo

O processo de mistura testado neste estudo – referenciado aqui como Processo M2 – consiste em um tambor rotativo, operado em batelada, o qual é equipado com três pás de mistura. O cilindro é alimentado a partir do topo através de abas que podem ser abertas, não fazendo o uso de esteiras para alimentação dos componentes. Quando em posição inferior, estas mesmas abas possuem função de esvaziamento, descarregando os sólidos em uma esteira que, por fim, conduz a mistura até o ponto em que a mesma é coletada e armazenada em caixas específicas. Por não fazer uso de esteiras e balanças-mestre e escravo para alimentação, cada componente deve ser previamente pesado em balança estática. A capacidade de operação deste misturador, sugerida pelo fabricante, é de 30 kg. Uma ilustração representativa deste tambor rotativo é mostrada na Figura 3.2.

**Figura 3.2:** Misturador de sólidos tipo tambor rotativo



Imagem cedida pelo fabricante

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O ponto inicial deste trabalho foi a definição da metodologia de testes utilizada para a comparação dos dois processos, M1 e M2, onde determinou-se a composição das misturas, os tempos e repetições dos processos e o número de amostras.

#### 4.1.1 Composição das misturas

Com base nas misturas que costumam ser processadas nesta planta piloto em estudo, definiu-se duas composições limites para teste, as quais foram:

- Mistura P05: 60 % do composto principal e 40 % de aditivos.
- Mistura P06: 55 % do composto principal e 45 % de aditivos.

#### 4.1.2 Tempo de processamento

O tempo de mistura do Processo M1 não foi discutido na definição da metodologia, visto que o mesmo possui um tempo fixo de processamento, o qual é função das condições de processo, velocidade das linhas e tempo de residência dos equipamentos. De maneira oposta, o tempo de mistura do Processo M2 pode ser ajustado em qualquer valor, uma vez que não depende de alimentação por esteiras ou outros equipamentos. Além disso, faz parte do objetivo deste trabalho a verificação da influência, ou não, do tempo de processo nas características da mistura através do Processo M2. O tempo de processamento sugerido pelo fornecedor do equipamento é de 8 minutos e, com base neste valor, definiu-se três tempos distintos para operação do tambor rotativo: 4, 8 e 12 minutos.

#### 4.1.3 Repetições

A fim de verificarmos a reprodutibilidade e variância dos processos, cada um deles foi operado em triplicata. Um resumo do número de processos operados para este estudo é apresentado na Tabela 4.1, totalizando seis repetições para o Processo M1 e dezoito repetições para o Processo M2.

**Tabela 4.1:** Número de repetições por processo e por mistura

	Tempo (min)	Mistura P05	Mistura P06
<b>Processo M1</b>	-	3	3
	4	3	3
<b>Processo M2</b>	8	3	3
	12	3	3

#### 4.1.4 Amostragem

Para cada tipo de mistura (P05 e P06), tipo de processo (M1 e M2) e para cada análise realizada, coletaram-se quatro amostras. Todas as amostras foram coletadas no momento de descarga das misturas, a qual é realizada por esteiras, em ambos os processos. Tomou-se o cuidado de coletar amostras no início, meio e fim da descarga, assim como em posições específicas nas caixas – cada um dos quatro cantos. A definição da amostragem foi feita levando-se em conta a validade estatística e gerou um total de 384 amostras, divididas conforme mostra a Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Número de amostras coletadas por processo e por análise

Mistura	Processo	Tempo de processamento (min)	Análises Físicas e Químicas			
			Umidade	Distribuição por tamanho de partícula	Poder de enchimento	Composto N na mistura
P05	M1	-	4	4	4	4
P05	M1	-	4	4	4	4
P05	M1	-	4	4	4	4
P06	M1	-	4	4	4	4
P06	M1	-	4	4	4	4
P06	M1	-	4	4	4	4
P05	M2	4	4	4	4	4
P05	M2	4	4	4	4	4
P05	M2	4	4	4	4	4
P05	M2	8	4	4	4	4
P05	M2	8	4	4	4	4
P05	M2	8	4	4	4	4
P05	M2	12	4	4	4	4
P05	M2	12	4	4	4	4
P05	M2	12	4	4	4	4
P06	M2	4	4	4	4	4
P06	M2	4	4	4	4	4
P06	M2	4	4	4	4	4
P06	M2	8	4	4	4	4
P06	M2	8	4	4	4	4
P06	M2	8	4	4	4	4
P06	M2	12	4	4	4	4
P06	M2	12	4	4	4	4
P06	M2	12	4	4	4	4



#### 4.1.5 Aleatoriedade na execução dos processos

Pode-se dizer que a aleatoriedade oferece uma certa proteção contra o vício do experimento. Portanto, conduzindo os experimentos de forma aleatória, certifica-se de que um maior número de variáveis externas ao experimento influencie de maneira igual no mesmo. Devido a isso, a sequência dos tempos para execução do Processo M2 foi definida com auxílio de um aplicativo chamado RandomS, o qual gerou a seguinte ordem aleatória, apresentada na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Ordem aleatória para execução do Processo M2 em três tempos diferentes

Ordem de execução	Tempo de processamento (min)	
	Mistura P05	Mistura P06
1	8	4
2	4	12
3	12	4
4	8	4
5	12	8
6	4	12
7	12	8
8	8	8
9	4	12

## 4.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE

A fim de avaliar as características da mistura e poder comparar os processos, escolheu-se algumas das principais variáveis que são constantemente analisadas em misturas de sólidos processadas na planta piloto em questão. A seguir serão apresentadas as metodologias experimentais utilizadas para cada análise.

### 4.2.1 Umidade

- Princípio do método: a umidade é definida como a porcentagem de massa perdida quando uma amostra é seca em um forno ventilado com ar quente, em temperatura controlada de 110 °C por exatamente três horas. As amostras são resfriadas a menos de 50 °C após a secagem, o que garante um manuseio seguro e previne instabilidade na pesagem. Uma vez que se deseja quantificar a perda de massa durante o aquecimento, as amostras são pesadas antes e depois de serem secas ao forno.

- Equipamentos:
  - Forno que mantenha a temperatura estável em  $110 \pm 0,5$  °C.
  - Balança analítica com capacidade de leitura de 0,001 g.
  - Recipientes em aço inoxidável para acomodar as amostras.
  - Dessecador resfriado a água, o qual reduz a temperatura das amostras mais rapidamente, sem absorção da umidade do ambiente.
  - Termômetro, o qual é posto no dessecador para indicar o momento no qual as amostras podem ser pesadas.
- Reagentes: sílica gel granular contendo sais de ferro ou sílica gel azul.
- Expressão dos resultados: a porcentagem de conteúdo de umidade é calculada de acordo com a equação:

$$\text{Umidade [\%]} = \frac{(W_1 - W_2)}{(W_1 - W_T)} \times 100. \quad (4.1)$$

Onde:

W1 = massa inicial da amostra, incluindo o recipiente (g)

W2 = massa da amostra seca residual após o teste, incluindo o recipiente (g)

WT = tara / massa do recipiente vazio

#### 4.2.2 Determinação da distribuição por tamanho de partícula

- Princípio do método: a mistura de sólidos é submetida a movimentos verticais, devido à vibração das peneiras e movimentos horizontais, devido à rotação. Durante este processo, a probabilidade de uma partícula passar através da peneira é determinada pela razão entre o tamanho da partícula e a abertura da peneira, pela orientação da partícula e pelo número de vezes em que uma partícula esteve em contato com a peneira. A distribuição por tamanho de partícula é obtida quando as peneiras são dispostas em um suporte, com o tamanho da abertura da tela diminuindo do topo até a base. A amostra é, então, disposta sobre a peneira de topo, onde se tem maior abertura das telas, e o conjunto de peneiras é submetido à agitação. A quantidade de mistura remanescente em cada peneira é coletada, pesada e a porcentagem da quantidade total de sólidos é calculada para cada tamanho de peneira.

- Equipamentos:
  - Balança analítica com capacidade de leitura de 0,01 mg.
  - Agitador para testes de peneiramento modelo Ro-Tap®. O tempo de agitação é de 180 s e a velocidade de rotação é de 278 rpm ± 10.
  - Peneiras em aço inoxidável de acordo com a norma ISO 3310-1. A dimensão das telas utilizadas é mostrada na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Dimensões das telas para teste de peneiramento

Abertura nominal (mm)	Diâmetro do fio (mm)	Número de <i>mesh</i>
2,0	0,900	10
1,0	0,560	18
0,50	0,315	35
Fundo	-	-

- Expressão dos resultados: calcula-se a quantidade de cada fração como uma porcentagem da massa total de amostra, a qual é dada segundo a fórmula:

$$\text{PSD@ 2.0 [\%]} = \frac{\text{massa individual (mg)}}{\text{soma das massas individuais (mg)}} \times 100 \quad (4.2)$$

A equação 4.2 refere-se à abertura da malha igual a 2,0 mm. Todavia, para as demais aberturas e para o fundo da peneira, a equação é idêntica.

#### 4.2.3 Poder de enchimento

- Princípio do método: uma quantidade conhecida de amostra, em torno de 20 g, é posta em um copo de aço inoxidável de dimensões conhecidas. Esta amostra é submetida a uma pressão de 1 N/cm<sup>2</sup> através de um pistão durante 30 s e, após esta compressão, a altura residual da amostra é medida e convertida a volume. Sendo assim, sabe-se qual é o volume ocupado por uma determinada massa de amostra, ou seja, seu poder de enchimento. Os resultados podem ser expressos em cm<sup>3</sup> por 10 g de amostra ou em miligramas por cm<sup>3</sup> de amostra, sendo a primeira opção utilizada neste trabalho.
- Equipamentos:
  - Balança analítica com capacidade de leitura de 0,001 g.
  - Densímetro Borgwaldt®, digital ou mecânico, o qual é composto por: (i) copo para amostra com diâmetro igual a 60 mm; (ii) bloco para

verificação de altura; (iii) cilindro de 2,9 kg (carga necessária para gerar pressão de 1 N/cm<sup>2</sup>).

- Expressão dos resultados:

$$FV [\text{cm}^3/10 \text{ g de amostra}] = \frac{V \times 10}{W} \quad (4.3)$$

Onde:

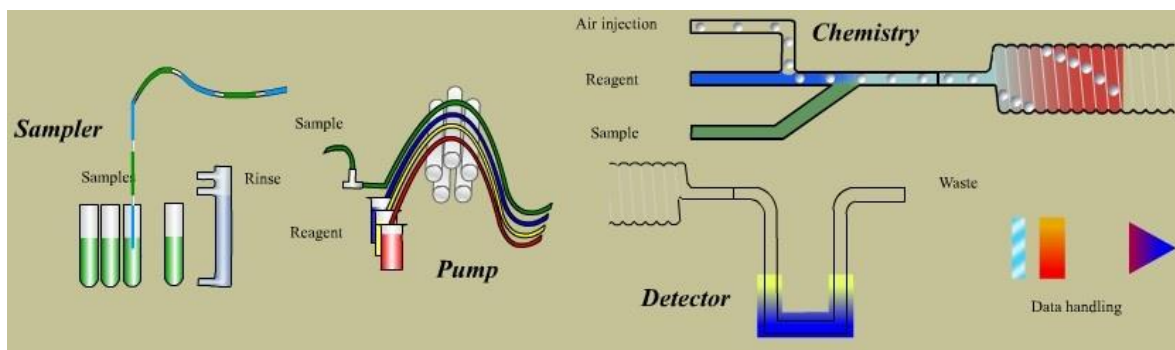
V = volume ocupado pela amostra no cilindro após a compressão (cm<sup>3</sup>)

W = massa de amostra (g)

#### 4.2.4 Composto N na mistura

- Princípio do método: a partir da reação entre cloreto de cianogênio (CNCl) e o composto N, forma-se um complexo colorido, cuja concentração é determinada por colorimetria, a 460 nm. CNCl é formado *in situ* através da reação entre cianeto de potássio (KCN) e cloramina T.
- Procedimento experimental: O composto N é extraído da mistura de sólidos com água – aproximadamente 0,5 g de amostra moída é posta em um frasco Erlenmeyer com 50 mL de água, o qual é agitado por 30 minutos a 90 rpm em agitador orbital ou equivalente. Filtra-se a solução imediatamente após a agitação e o filtrado é analisado em analisador de fluxo contínuo, método cujo princípio é mostrado na Figura 4.1. A concentração do composto N na amostra é calculada através da absorbância – Lei de Beer –, fazendo-se uso de uma curva de calibração previamente definida.

**Figura 4.1:** Princípio de funcionamento de um analisador de fluxo contínuo



Adaptado de: Skalar Analytical BV

- Reagentes:
  - Solução de Cloramina T
  - Solução de cianeto de potássio
  - Sal do composto N para preparo de soluções padrão e construção de curva de calibração
  
- Equipamentos:
  - Balança analítica
  - Agitador orbital
  - Analisador de fluxo contínuo
  
- Expressão dos resultados:

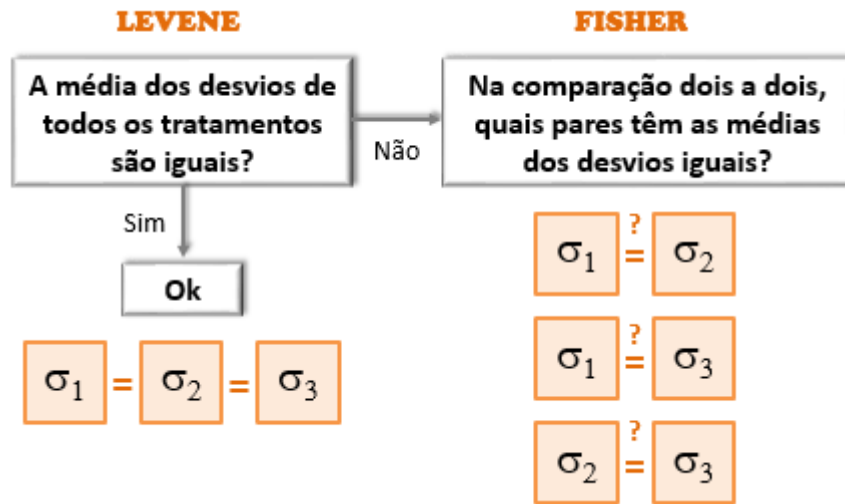
$$N [\%] = \frac{\text{massa do composto N}}{\text{massa de amostra seca}} \times 100 \quad (4.4)$$

### 4.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE ESTATÍSTICA

Um problema muito comum nas ciências e na indústria é comparar diversos tratamentos para determinar quais, eventualmente, produzem um resultado superior. Realizando-se experimentos e coletando-se os dados, pode acontecer que um produto ou resultado seja claramente superior aos outros; neste caso, não há necessidade de fazer uma análise estatística. Por outro lado, os resultados podem estar próximos de forma que não é fácil decidir se as diferenças são reais ou são devido à variação inerente ao processo. Testes de hipóteses ou métodos de comparações múltiplas, entre outros, são métodos estatísticos utilizados para investigar tais diferenças.

Na Figura 4.2, pode ser encontrado um breve fluxograma do racional utilizado para a aplicação dos testes de Levene e Fisher. Para comparação de variâncias, caso o teste de Levene indique que não há equivalência entre as médias dos desvios, realiza-se o teste de comparações múltiplas – Fisher.

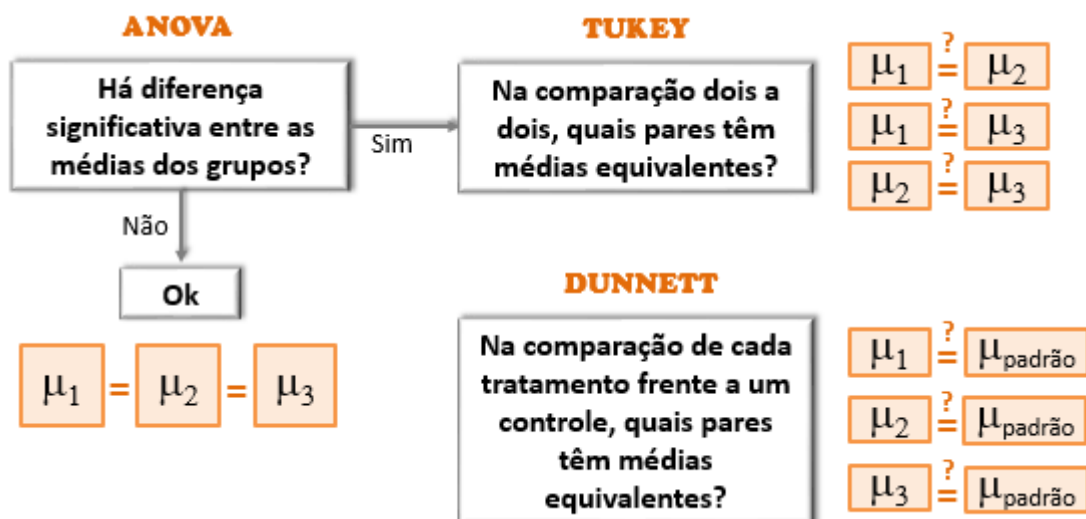
Figura 4.2: Testes estatísticos utilizados para comparação de variâncias



Fonte: O autor

De maneira semelhante, a Figura 4.3 mostra a sequência de testes executados para comparação de médias, onde o teste de Tukey é aplicado nos casos em que o teste de ANOVA indica que há diferença significativa entre as médias de todos os tratamentos. Também pode-se observar o conceito do teste de Dunnett, onde a média de cada tratamento é comparada à média de um padrão ou controle.

Figura 4.3: Testes estatísticos utilizados para comparação de médias



Fonte: O autor

#### 4.3.1 Teste de Levene

Este é um teste de comparação de variâncias, cujo procedimento consiste em fazer uma transformação dos dados originais e, então, aplicar o teste da ANOVA aos dados transformados. Esta transformação usa a diferença absoluta entre as observações e a média dos tratamentos e, então, o teste determina se a média desses desvios é igual para todos os tratamentos. Se mais de dois grupos estiverem sendo comparados e o teste de Levene indicar diferenças estatisticamente significativas para um determinado intervalo de confiança, prossegue-se para um teste de comparações múltiplas.

#### 4.3.2 Teste de Fisher

O método ou teste de Fisher é usado para comparar todos os pares de médias, para cada comparação dois a dois. Este método foi utilizado como complemento do teste de Levene, quando este não apresentou equivalência entre as médias dos desvios.

#### 4.3.3 ANOVA

ANOVA, sigla para *Analysis of Variance*, é um método estatístico de análise de dados de grande utilidade e flexibilidade, sendo o método mais efetivo para análise de dados experimentais. Esta análise tem como objetivo verificar se existe uma diferença significativa entre as médias, através de comparação de resultados entre vários grupos de amostras. A ANOVA faz algumas suposições sobre a natureza dos dados experimentais, as quais devem ser pelo menos próximas da realidade para que o teste seja aplicado. Uma das suposições é que os resultados apresentem distribuição normal de probabilidades (ARMSTRONG; SLADE; EPERJESI, 2000). Os experimentos realizados neste trabalho não são grandes o suficiente para que o teste de normalidade seja conclusivo, mas, de qualquer forma, a suposição de dados com distribuição normal foi tomada como verdadeira.

#### 4.3.4 Teste de Tukey

Dentre os métodos de comparações múltiplas, este é um teste exato em que, para a família de todas as comparações duas a duas, a taxa de erro da família dos testes é exatamente  $\alpha$  (e o intervalo de confiança é exatamente  $1 - \alpha$ ).

A estratégia de Tukey consiste em definir a menor diferença significativa e, para isso, utiliza a amplitude da distribuição studentizada – valor tabelado que é função dos graus de liberdade e dos níveis testados. Para tamanhos de amostras iguais (dados balanceados), o teste de Tukey define duas médias como sendo significativamente diferentes se o valor

absoluto de suas diferenças amostrais ultrapassar o TSD (Tukey *Significant Difference*), calculado como:

$$\text{TSD} = q_{\alpha}(k, N-k) \sqrt{\text{QME}/n} \quad (4.5)$$

Onde:

$q_{\alpha}$  = amplitude da distribuição studentizada

$k$  = número de observações independentes (níveis)

$N$  = número total de observações

$n$  = número de réplicas do nível

QME = quadrado médio do erro

Representando de outra forma, rejeita-se a igualdade da média de dois níveis se:

$$|y_i - y_j| > \text{TSD} \quad (4.6)$$

Os testes foram realizados com nível de significância de 5 % ou, em outras palavras, com intervalo de confiança de 95 %.

#### 4.3.5 Teste de Dunnett

Dunnett (1955) foi pioneiro no conceito de que, quando um controle está presente, pode haver interesse em comparar cada novo tratamento *versus* o controle (LIU, 1997). Quando comparações múltiplas são realizadas com um controle, há interesse em conhecer a diferença entre cada nova média de tratamento,  $\mu_i$ , e a média do controle  $\mu_j$ , ou seja, queremos testar as hipóteses:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0: \mu_i = \mu_j \\ H_1: \mu_i \neq \mu_j \end{array} \right.$$

A menor diferença significativa neste caso é dada por:

$$d = d_{\alpha}(k, N-k) \sqrt{2 \times \text{QME}/n} \quad (4.7)$$



## 5 RESULTADOS

Para melhor interpretação dos resultados, os mesmos serão divididos por tipo de análise realizada e tipo de mistura, P05 e P06.

Para o Teste de Tukey, a equivalência entre médias é expressa através de grupos, informação que será mostrada nas tabelas de resultados. Na coluna Grupos, letras iguais identificam valores que podem ser considerados estatisticamente equivalentes, com intervalo de confiança de 95%. Por consequência, grupos diferentes indicam que há uma diferença significativa entre as médias.

Para os testes de Levene, Fisher e Dunnett, a avaliação de equivalência ou não-equivalência entre os resultados é feita com base no p-valor: se o p-valor for maior que 0,05, os resultados são equivalentes (variâncias equivalentes para Levene e Fisher e médias equivalentes para Dunnett).

### 5.1 UMIDADE

Os resultados de umidade da mistura P05 para o Processo M2, quando operado durante 4 minutos, estão representados na Tabela 5.1. O número dos processos – 2, 6 e 9, por exemplo – indica a ordem de execução dos experimentos, conforme apresentado na etapa de metodologia experimental. Através do Teste de Tukey, pode ser observado que as 3 médias pertencem a um mesmo grupo, indicando que os valores de umidade são equivalentes nos 3 processos.

**Tabela 5.1:** Conteúdo de umidade da mistura P05 quando processada durante 4 minutos

Tempo de mistura (min)	Processo	Umidade (%)	Grupos
4	M2 2	14,10	a
	M2 6	14,03	a
	M2 9	13,81	a

O Processo M2, quando operado durante 8 minutos, gerou os resultados de umidade mostrados na Tabela 5.2. Mais uma vez, observa-se que os 3 processos levaram a resultados equivalentes, em termos da umidade das amostras.

**Tabela 5.2:** Conteúdo de umidade da mistura P05 quando processada durante 8 minutos

Tempo de mistura (min)	Processo	Umidade (%)	Grupos
8	M2 1	13,91	a
	M2 4	13,87	a
	M2 8	13,90	a

Na Tabela 5.3, estão os resultados de umidade do Processo M2 para a mistura P05, quando operado durante 12 minutos. Neste caso, observa-se que o Processo M2 3 pertence a um grupo diferente, indicando que a umidade média para este processo não é equivalente aos outros dois, 5 e 7. Embora estatisticamente diferente dos demais, o conteúdo de umidade médio do processo M2 3 está dentro dos limites aceitáveis para esta variável – valor definido pela empresa em estudo – e, por este motivo, o resultado será considerado válido.

**Tabela 5.3:** Conteúdo de umidade da mistura P05 quando processada durante 12 minutos

Tempo de mistura (min)	Processo	Umidade (%)	Grupos
12	M2 3	14,02	a
	M2 5	13,62	b
	M2 7	13,77	b

Os resultados dos processos operados durante o mesmo tempo foram agrupados, de forma a criar os grupos: (i) M2 4 minutos; (ii) M2 8 minutos; (iii) M2 12 minutos. Os valores de umidade e desvio-padrão de cada processo estão representados na Tabela 5.4, onde se pode observar equivalência entre os resultados dos processos operados durante 8 e 12 minutos em comparação ao processo contínuo – Processo M1 –, porém uma diferença entre o processo contínuo e a mistura de 4 minutos. Este resultado pode indicar que o tempo de 4 minutos para este processo de mistura não é suficiente para homogeneizar a amostra, em comparação ao processo contínuo.

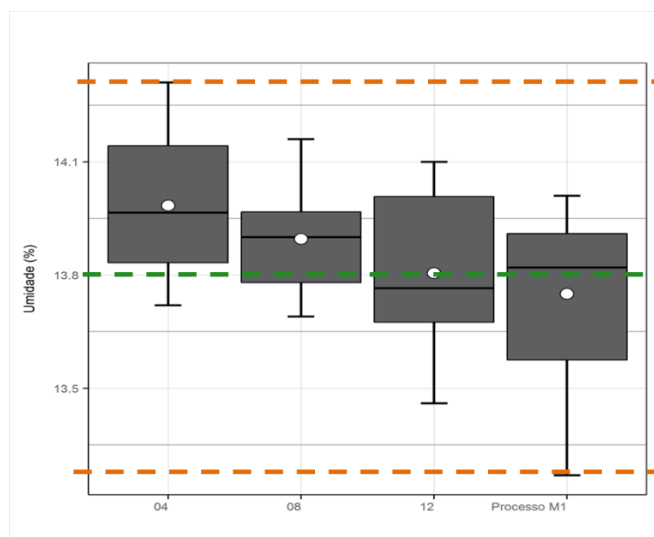
**Tabela 5.4:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação ao conteúdo de umidade

Processo	Umidade (%)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
M1	13,75	-	0,21	-
M2 4 minutos	13,98	Não	0,20	Sim
M2 8 minutos	13,90	Sim	0,14	Sim
M2 12 minutos	13,81	Sim	0,21	Sim

Todos os processos apresentam variâncias equivalentes. As tabelas de resultados dos testes de Dunnett e Levene podem ser encontradas no Apêndice A, para fins de consulta.

Uma análise complementar pode ser feita através da Figura 5.1, onde são mostrados os resultados de umidade dos 3 processos em batelada e do processo M1, tanto em termos médios quanto em termos de variabilidade. Os pontos brancos representam a média, as linhas horizontais internas às caixas representam a mediana e o tamanho da caixa varia de acordo com a dispersão dos resultados, de forma que 50 % dos valores são concentrados dentro das caixas. Também podem ser vistos na Figura 5.1 a meta de umidade (13,8 %) e a faixa na qual os resultados podem variar ( $\pm 0,5$ ).

**Figura 5.1:** Variabilidade dos processos com relação ao conteúdo de umidade da mistura P05



Os testes estatísticos para os dados de umidade da mistura P06 seguiram a mesma ordem da mistura P05 e, por isso, serão mostrados de maneira mais concisa. Para fins de consulta, os resultados são mostrados no Apêndice B. Os conteúdos de umidade médio entre os processos operados durante o mesmo tempo mostraram-se equivalentes entre si, sendo agrupados da maneira como é mostrado na Tabela 5.5. Os resultados de média e desvio-padrão de cada processo são referentes a 12 pontos.

Pode-se observar que não há equivalência entre médias e variâncias dos processos operados em batelada, para todos os tempos de processamento da mistura P06, em comparação ao processo contínuo. Embora estatisticamente diferentes do Processo M1, os resultados de umidade do Processo M2 encontram-se dentro da faixa aceitável para esta variável.

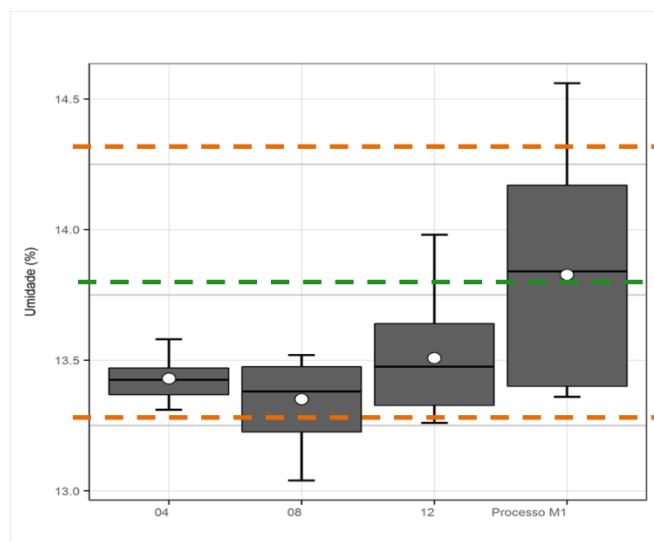
**Tabela 5.5:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação ao conteúdo de umidade

Processo	Umidade (%)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
M1	13,83	-	0,39	-
M2 4 minutos	13,43	Não	0,08	Não
M2 8 minutos	13,35	Não	0,15	Não
M2 12 minutos	13,51	Não	0,20	Não

Com relação à variância dos processos, o fato do Processo M2 não apresentar equivalência quando comparado ao Processo M1 não é um resultado ruim. Isso porque o processo em batelada mostrou-se mais controlado que o processo contínuo, comportamento que pode ser observado na Figura 5.2.

Também é possível ver na Figura 5.2 que as amostras flutuam em intervalos que se sobrepõem, reforçando a afirmação de que as variações nas médias estão dentro dos níveis aceitos na planta piloto em estudo. Uma vez que a meta para umidade (13,8 %) e a tolerância ( $\pm 0,5$ ) não são aplicadas para resultados individuais, mas sim para médias, os pontos que se encontram abaixo do limite inferior (Processo M2 4 minutos) e acima do limite superior (Processo M1) não são necessariamente amostras fora da especificação.

**Figura 5.2:** Variabilidade dos processos com relação ao conteúdo de umidade da mistura P06



## 5.2 DISTRIBUIÇÃO POR TAMANHO DE PARTÍCULA

O resultado da distribuição por tamanho de partícula é a quantidade em massa de sólidos que fica retida em cada peneira, dividida pela massa total de amostra. O aparato experimental continha 3 peneiras de aberturas de tela de 10, 18 e 35 *mesh*, além do fundo do suporte. Por isso, os resultados serão divididos e comparados entre si, peneira por peneira. Devemos lembrar que os resultados entre as peneiras são interligados, no sentido em que, havendo mais partículas retidas na primeira peneira, por consequência haverá menos sólidos nas peneiras seguintes.

Na Tabela 5.6 estão representadas as porcentagens de massa retida, por peneira, para a mistura P05. Mostram-se resultados de média e desvio-padrão para os 3 processos em batelada e para o processo contínuo. A partir dos testes de Dunnett e Levene, podem ser obtidas as informações de equivalência de média e variância, quando cada processo em batelada é comparado ao Processo M1. Os resultados completos destes testes são apresentados no Apêndice C, para fins de consulta.

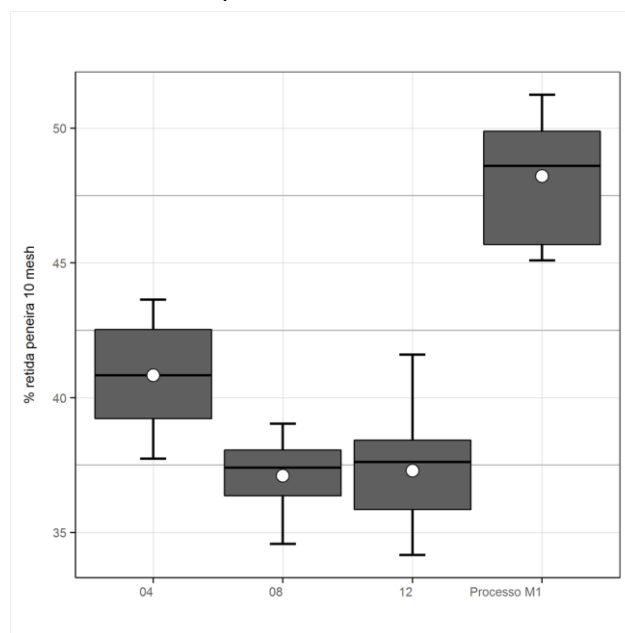
Para a mistura P05, pode-se observar que não há equivalência entre as quantidades médias de massa retida nas peneiras, quando se comparam os processos em batelada frente ao processo contínuo. Este resultado pode indicar que o processo operado em tambor rotativo quebra as partículas sólidas, uma vez que a quantidade em massa das partículas maiores – aquelas que ficam retidas na tela com abertura de 10 *mesh* – é significativamente menor do que para o Processo M1. Conseqüentemente, foi maior a massa retida nas peneiras de 18 e 35 *mesh* e no fundo do equipamento, para os processos M2.

**Tabela 5.6:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação à distribuição por tamanho de partícula

Peneira	Processo	Massa retida (%)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
10 mesh	M1	48,22	-	2,30	-
	M2 4 minutos	40,84	Não	1,89	Sim
	M2 8 minutos	37,10	Não	1,32	Sim
	M2 12 minutos	37,29	Não	2,01	Sim
18 mesh	M1	43,22	-	1,35	-
	M2 4 minutos	47,26	Não	1,16	Não
	M2 8 minutos	48,30	Não	0,45	Não
	M2 12 minutos	48,15	Não	0,73	Não
35 mesh	M1	8,33	-	1,16	-
	M2 4 minutos	11,04	Não	0,79	Sim
	M2 8 minutos	13,45	Não	0,87	Sim
	M2 12 minutos	13,42	Não	1,26	Sim
Fundo	M1	0,23	-	0,05	-
	M2 4 minutos	0,87	Não	0,11	Não
	M2 8 minutos	1,15	Não	0,20	Não
	M2 12 minutos	1,14	Não	0,17	Não

Na Figura 5.3 estão os resultados referentes à peneira de 10 mesh, representados em Diagrama de Caixa. Podemos observar que o tempo de processamento do tambor rotativo pode ter influenciado nos resultados, no sentido em que tempos maiores de mistura quebram as partículas sólidas, já que para a mistura de 4 minutos a massa retida na primeira peneira foi maior do que para os tempos de 8 e 12 minutos. Ainda, podemos verificar visualmente a equivalência entre as variâncias dos processos, informação apresentada da Tabela 5.6. Os Diagramas de Caixa para as demais peneiras podem ser encontrados no Apêndice D.

**Figura 5.3:** Variabilidade dos processos com relação à massa retida na peneira de 10 *mesh*, para a mistura P05



Para a mistura P06, quando processada através do tambor rotativo e do processo contínuo, obteve-se a distribuição por tamanho de partícula encontrada na Tabela 5.7. Vê-se uma equivalência entre os resultados de médias apenas para a peneira de 18 *mesh*, nos processos operados durante 8 e 12 minutos, quando comparados ao Processo M1. Para os demais processos e peneiras, têm-se resultados diferentes, obedecendo o mesmo comportamento observado para a mistura P05: o processo via tambor rotativo gera quantidades maiores de partículas mais finas, apresentando maiores massas retidas na peneira de 35 *mesh* e no fundo do equipamento.

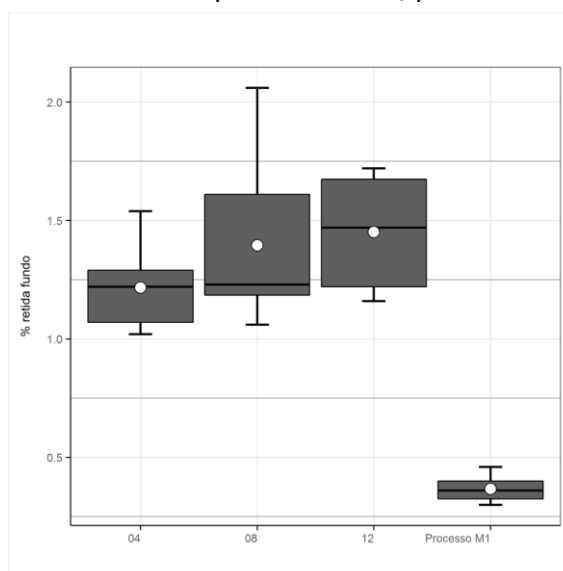
Para a mistura P06, não foi observada qualquer influência do tempo de operação do tambor rotativo na distribuição das partículas, diferentemente do que foi visto para a mistura P05 na peneira de 10 *mesh*.

**Tabela 5.7:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação à distribuição por tamanho de partícula

Peneira	Processo	Massa retida (%)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
10 mesh	M1	41,49	-	2,36	-
	M2 4 minutos	34,52	Não	2,26	Sim
	M2 8 minutos	33,97	Não	2,95	Sim
	M2 12 minutos	34,08	Não	2,81	Sim
18 mesh	M1	48,02	-	1,26	-
	M2 4 minutos	49,82	Não	1,80	Sim
	M2 8 minutos	49,20	Sim	1,06	Sim
	M2 12 minutos	48,96	Sim	1,54	Sim
35 mesh	M1	10,13	-	1,16	-
	M2 4 minutos	14,45	Não	0,90	Sim
	M2 8 minutos	15,44	Não	2,10	Sim
	M2 12 minutos	15,50	Não	1,55	Sim
Fundo	M1	0,37	-	0,05	-
	M2 4 minutos	1,22	Não	0,15	Não
	M2 8 minutos	1,40	Não	0,32	Não
	M2 12 minutos	1,45	Não	0,22	Não

A não-equivalência entre médias e variâncias para as quantidades retidas no fundo do equipamento pode ser visualizada na Figura 5.4. Neste caso, os resultados obtidos via tambor rotativo não são satisfatórios, uma vez que apresentam maior variabilidade e quantidade de pó do que o processo contínuo, o que não é desejável para o processo. No Apêndice E, encontram-se os diagramas para as demais peneiras.

**Figura 5.4:** Variabilidade dos processos com relação à massa retida no fundo do equipamento de teste de peneiramento, para a mistura P06





### 5.3 PODER DE ENCHIMENTO

Os resultados de poder de enchimento da mistura P05 estão representados na Tabela 5.8, onde encontram-se valores de média e desvio-padrão para o Processo M1 e para os 3 processos em batelada. Relacionando os resultados de poder de enchimento com a distribuição por tamanho de partícula, espera-se que partículas menores ocupem menor volume por unidade de massa, ou seja, que tenham menor poder de enchimento. Esta relação entre as variáveis pode ser observada nos resultados, uma vez que a mistura procedente do Processo M1 tem maior poder de enchimento e também teve maior quantidade de massa retida nas peneiras de maior abertura.

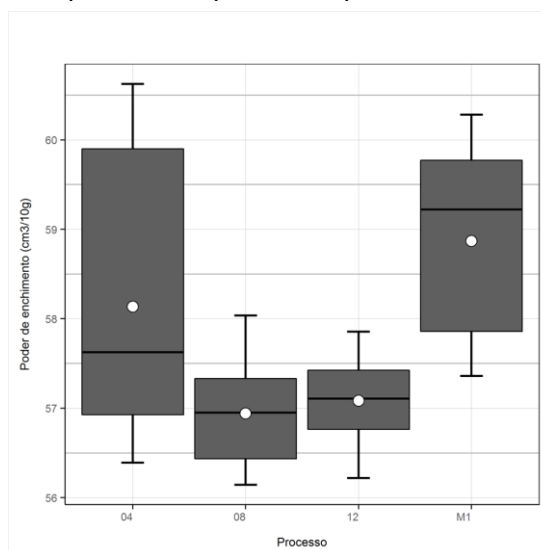
**Tabela 5.8:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação ao poder de enchimento

Processo	Poder de enchimento (cm <sup>3</sup> /10g)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
M1	58,87	-	1,06	-
M2 4 minutos	58,13	Sim	1,53	Sim
M2 8 minutos	56,94	Não	0,57	Não
M2 12 minutos	57,08	Não	0,45	Não

A partir dos dados da Tabela 5.8, poderíamos concluir que o processo de 4 minutos reproduz os resultados do processo contínuo, já que há uma equivalência entre os resultados, tanto para média quanto para desvio-padrão. Como consequência, os processos de 8 e 12 minutos poderiam ser apontados como não satisfatórios na reprodução do processo de mistura.

Porém, quando comparamos os processos através do Diagrama de Caixa representado na Figura 5.5, podemos observar que os processos de 8 e 12 minutos apresentam menor variabilidade, mostrando que estes processos foram mais controlados que os outros dois. Podemos ver também que a equivalência entre resultados do processo M2 4 minutos e M1 se deve à maior variabilidade deste tempo de batelada, característica que não é desejada, mesmo que o processo contínuo também tenha desvio-padrão maior.

**Figura 5.5:** Variabilidade dos processos quanto ao poder de enchimento da mistura P05



Na Tabela 5.9 estão os resultados da mistura P06, onde observa-se que não há equivalência entre médias dos processos operados através do tambor rotativo e o processo contínuo, embora os 4 tenham variâncias equivalentes. Estes resultados são coerentes com os observados na distribuição por tamanho de partícula, já que a mistura P06 teve maior quantidade de partículas menores e também menor poder de enchimento.

**Tabela 5.9:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação ao poder de enchimento

Processo	Poder de enchimento (cm <sup>3</sup> /10g)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
M1	54,69	-	0,83	-
M2 4 minutos	52,95	Não	1,38	Sim
M2 8 minutos	53,50	Não	1,57	Sim
M2 12 minutos	52,82	Não	0,74	Sim

#### 5.4 COMPOSTO N NA MISTURA

A concentração do composto N permite que se faça uma análise da eficiência do processo de mistura, isso porque cada componente adicionado possui uma concentração conhecida do composto N. Sabendo-se a concentração de N em cada componente e a porcentagem de cada componente na mistura, tem-se o valor ideal de concentração de N na mistura final, considerando uma mistura perfeita. Para a mistura P05, o valor esperado para a concentração de N é 2,04 %.

Os resultados de concentração de N na mistura P05 são mostrados na Tabela 5.10, onde observa-se que não há equivalência entre as médias dos processos em batelada e do processo contínuo. Em termos de variância, porém, podemos dizer que os 4 processos são equivalentes.

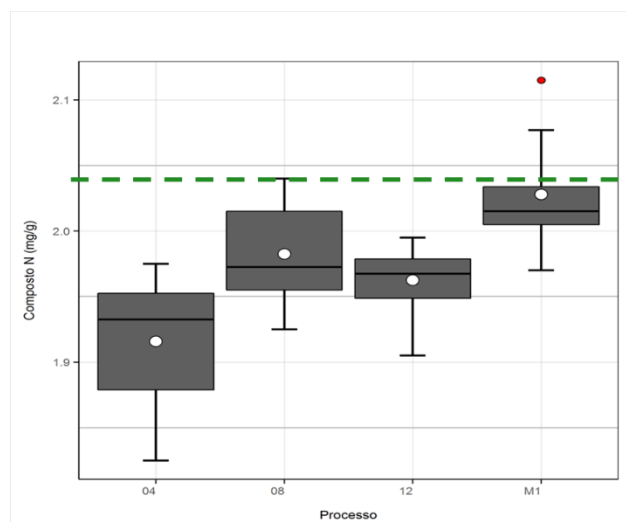
**Tabela 5.10:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P05, com relação à concentração do composto N na mistura

Processo	Composto N (%)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
M1	2,03	-	0,044	-
M2 4 minutos	1,92	Não	0,048	Sim
M2 8 minutos	1,98	Não	0,041	Sim
M2 12 minutos	1,96	Não	0,024	Sim

Mais uma vez, embora os resultados de média sejam estatisticamente diferentes, deve-se levar em conta a variação de média que é aceita na planta piloto em estudo ( $\pm 10\%$ ). Para esta análise, os resultados obtidos através do tambor rotativo podem ser considerados válidos. Na Figura 5.6 encontra-se a distribuição dos dados de concentração de N para a mistura P05, onde pode-se ver que alguns resultados cobrem a mesma faixa de valores, devido a sua flutuação.

Para esta análise, nesta mistura, a batelada de 4 minutos é a que mais se distancia do valor obtido com o processo contínuo, o qual é muito próximo do valor ideal (representado pela linha verde tracejada). Os limites inferior e superior (meta  $\pm 10\%$ ) não são mostrados na Figura 5.6 pois a escala do gráfico não engloba pelo menos um desses limites.

**Figura 5.6:** Variabilidade dos processos quanto à concentração do composto N na mistura P05



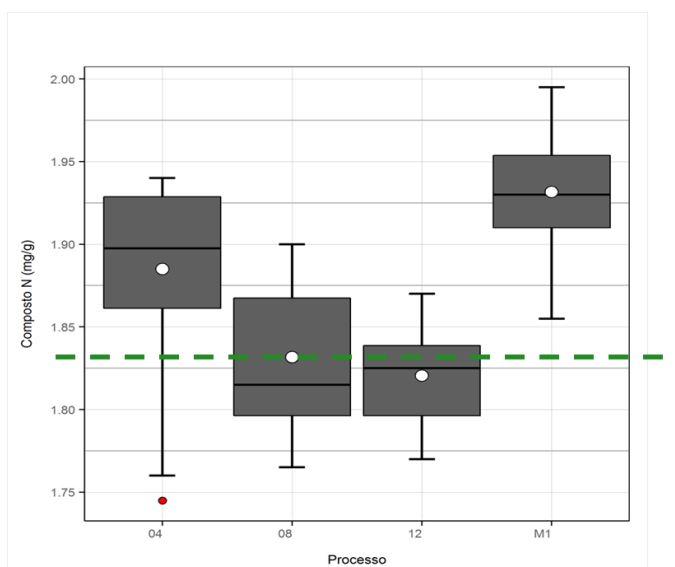
A concentração ideal de N na mistura P06 é 1,83 %. Na Tabela 5.11 estão os resultados obtidos para esta mistura, quando processada através dos processos M1 e M2. Da mesma maneira que ocorreu para a mistura P05, podemos observar que não há equivalência estatística entre os resultados de média dos processos M2 frente ao M1, embora todos tenham variâncias equivalentes.

**Tabela 5.11:** Comparação dos processos M1 e M2 para a mistura P06, com relação à concentração do composto N na mistura

Processo	Composto N (%)	Médias equivalentes	Desvio-padrão	Variâncias equivalentes
M1	1,93	-	0,038	-
M2 4 minutos	1,89	Não	0,058	Sim
M2 8 minutos	1,83	Não	0,043	Sim
M2 12 minutos	1,82	Não	0,027	Sim

Na Figura 5.7 estão representados os resultados de concentração de N para a mistura P06, em termos de média e variabilidade. Neste caso, os processos em batelada de 8 e 12 minutos obtiveram valores mais próximos ao ideal esperado, sendo que o processo contínuo foi o que mais se distanciou da meta de 1,83 % (indicada pela linha verde tracejada). Mais uma vez, os limites inferior e superior (meta  $\pm$  10 %) não são mostrados na Figura 5.7 pois a escala do gráfico não engloba pelo menos um desses limites.

**Figura 5.7:** Variabilidade dos processos quanto à concentração do composto N na mistura P06



## 6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados das quatro análises – umidade, distribuição por tamanho de partícula, poder de enchimento e concentração do composto N na mistura – mostraram que o processo de mistura através de tambor rotativo operado em batelada tem menor variabilidade do que o processo contínuo. Esta conclusão se dá com base na análise das variâncias, as quais foram iguais ou menores no Processo M2, quando comparado ao Processo M1.

Com respeito aos tempos da batelada, não foi observada uma tendência que possa levar a uma diferenciação entre os tempos. A hipótese de que 4 minutos não é suficiente para homogeneizar a umidade da amostra foi criada para a mistura P05, mas não se confirmou para a mistura P06. Da mesma forma, a influência do tempo da batelada na quebra das partículas (menos quebra para 4 minutos de processamento) foi observada na mistura P05, mas não se confirmou na mistura P06. Com relação à concentração de N na mistura, o tempo de processamento também não se mostrou significativo.

Com relação aos resultados de conteúdo médio de umidade, os dois processos M1 e M2 geraram resultados dentro da faixa de valores aceitável para esta variável, a qual é de  $13,8 \pm 0,5$ . Para a mistura P06, porém, os resultados estiveram sempre próximos ao limite inferior. Neste ponto, sugere-se revisar as condições de processo, a fim de verificar se há diferença de comportamento de acordo com a mistura. A mistura P06, por conter menor quantidade do componente principal, pode necessitar de mais vapor durante o processamento para atingir o resultado de umidade desejado.

Os resultados da distribuição por tamanho de partícula não foram satisfatórios para o processo de mistura via tambor rotativo. Isso porque o Processo M2 apresentou quantidades significativamente menores de partículas retidas na peneira de 10 *mesh* (até 11 % a menos para a mistura P05 e 7 % a menos para a P06, quando comparados ao Processo M1), e quantidades maiores de pó retido no fundo do equipamento (até 5 vezes mais para a mistura P05 e 4 vezes mais para a P06). Para este caso, sugere-se: (i) avaliar o impacto da mistura intermediária na qualidade do produto final; (ii) caso o impacto seja significativo, testar a operação do tambor rotativo em diferentes velocidades, a fim de verificar se este parâmetro influencia na quebra das partículas dentro do equipamento.

Em relação aos resultados de poder de enchimento, da mesma forma que ocorreu para os resultados de conteúdo médio de umidade, as variações observadas ( $2 \text{ cm}^3/10 \text{ g}$ ) não são significativas em termos do que se espera do processo e do que se permite de variação para esta análise. Dessa forma, embora estatisticamente diferentes, os resultados obtidos através do uso do tambor rotativo são satisfatórios, em termos de poder de enchimento.

A concentração média do composto N na mistura obtida através do Processo M2, embora estatisticamente diferente dos valores obtidos com o Processo M1, encontra-se dentro da faixa aceitável para esta variável.

Com base nos resultados encontrados neste trabalho, enquanto não for verificado que os resultados de distribuição por tamanho de partícula não afetam a qualidade do produto final, não se recomenda o uso do tambor rotativo como substituto do processo de mistura atual.

## 7 REFERÊNCIAS

ARMSTRONG, R. A.; SLADE, S. V; EPERJESI, F. Statistical Review An introduction to analysis of variance ( ANOVA ) with special reference to data from clinical experiments in optometry. v. 20, n. 3, 2000.

BRIDGWATER, J. Mixing of powders and granular materials by mechanical means - A perspective. **Particuology**, v. 10, n. 4, p. 397–427, 2012.

CHAUDHURI, B. et al. Cohesive effects in powder mixing in a tumbling blender. **Powder Technology**, v. 165, n. 2, p. 105–114, 2006.

CLEARY, P. W.; SINNOTT, M. D. Assessing mixing characteristics of particle-mixing and granulation devices. **Particuology**, v. 6, n. 6, p. 419–444, 2008.

EARLE, R. L. . **Unit Operations in Food Processing**. 2nd. ed. [s.l: s.n.].

LIU, W. On sample size determination of Dunnett’s procedure for comparing several treatments with a control. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 62, n. 2, p. 255–261, 1997.

PALMA, G. L.; JUNIOR, A. R. Indicadores da qualidade de mistura de sólidos particulados. 2010.

SASTRY, K. V. S. et al. Solid-Solid Operations and Equipment. **Perry’s Chemical Engineers Handbook**, p. 19.1-19.66, 1999.

Skalar Analytical BV. Disponível em: <http://www.skalar.com/analyzers/automated-wet-chemistry-analyzers>.

SUDAH, O. .; COFFIN-BEACH, D.; MUZZIO, F. . Effects of blender rotational speed and discharge on the homogeneity of cohesive and free-flowing mixtures. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 247, n. 1, p. 57–68, 2002.

## APÊNDICE A



Tabela A.1 – Resultado do Teste de Variância (Levene) para conteúdo de umidade da mistura P05

<b>Informação</b>	<b>Valor</b>
Levene (estatística do teste)	1,0453312
Graus de Liberdade	3
P-valor	0,3819857

Tabela A.2 – Resultado do Teste de Dunnett para comparação de conteúdo de umidade da mistura P05

<b>Diferença entre Níveis</b>	<b>Média</b>	<b>Limite Inferior</b>	<b>Limite Superior</b>	<b>P-Valor</b>
4 - M1	0,234167	0,044131	0,424203	0,012166
8 - M1	0,145833	-0,044203	0,335869	0,166160
12 - M1	0,055000	-0,135036	0,245036	0,822839

## APÊNDICE B

Tabela B.1 – Conteúdo de umidade da mistura P06 quando processada durante 4 minutos

Tempo de mistura (min)	Processo	Umidade (%)	Grupos
4	M2 1	13,42	a
	M2 3	13,39	a
	M2 4	13,48	a

Tabela B.2 – Conteúdo de umidade da mistura P06 quando processada durante 8 minutos

Tempo de mistura (min)	Processo	Umidade (%)	Grupos
8	M2 5	13,37	a
	M2 7	13,32	a
	M2 8	13,36	a

Tabela B.3 – Conteúdo de umidade da mistura P06 quando processada durante 12 minutos

Tempo de mistura (min)	Processo	Umidade (%)	Grupos
12	M2 2	13,50	a
	M2 6	13,38	a
	M2 9	13,65	a

Tabela B.4 – Resultado do Teste de Variância (Levene) para conteúdo de umidade da mistura P06

Informação	Valor
Levene (estatística do teste)	7,379896
Graus de Liberdade	3
P-valor	0,000414

Tabela B.5 – Resultado do Teste de Fisher para comparação de conteúdo de umidade da mistura P06

Diferença entre Níveis	Média	Limite Inferior	Limite Superior	P-Valor
4 - M1	-0,39667	-0,59000	-0,20000	0,00020
8 - M1	-0,47583	-0,67000	-0,28000	0,00000
12 - M1	-0,31917	-0,51000	-0,12000	0,00200

Tabela B.6 – Resultado do Teste de Dunnett para comparação de conteúdo de umidade da mistura P05

Diferença entre Níveis	Média	Limite Inferior	Limite Superior	P-Valor
4 - M1	-0,39667	-0,63260	-0,16073	0,00053
8 - M1	-0,47583	-0,71177	-0,23990	0,00005
12 - M1	-0,31917	-0,55510	-0,08323	0,00536

## APÊNDICE C

Tabela C.1 – Teste de Variância (Levene) para resultados de distribuição por tamanho de partícula da mistura P05

<b>Peneira</b>	<b>Informação</b>	<b>Valor</b>
10	Levene (estatística do teste)	1,71554
	Graus de Liberdade	3
	P-valor	0,17764
18	Levene (estatística do teste)	3,63717
	Graus de Liberdade	3
	P-valor	0,01984
35	Levene (estatística do teste)	0,94429
	Graus de Liberdade	3
	P-valor	0,42744
Fundo	Levene (estatística do teste)	3,73935
	Graus de Liberdade	3
	P-valor	0,01771

Tabela C.2 – Teste de Variância (Fisher) para resultados de distribuição por tamanho de partícula da mistura P05

<b>Peneira</b>	<b>Diferença entre Níveis</b>	<b>Média</b>	<b>Limite Inferior</b>	<b>Limite Superior</b>	<b>P-Valor</b>
18	4 - M1	0,643	0,520	0,760	0,000
	8 - M1	0,925	0,810	1,040	0,000
	12 - M1	0,917	0,800	1,040	0,000
Fundo	4 - M1	4,036	3,230	4,850	0,000
	8 - M1	5,076	4,270	5,890	0,000
	12 - M1	4,928	4,120	5,740	0,000

Tabela C.3 – Resultados do Teste de Dunnett para comparação de distribuição por tamanho de partícula da mistura P05

<b>Peneira</b>	<b>Diferença entre Níveis</b>	<b>Média</b>	<b>Limite Inferior</b>	<b>Limite Superior</b>	<b>P-Valor</b>
10	4 - M1	-7,3858	-9,2860	-5,4857	0,0000
	8 - M1	-11,1192	-13,0193	-9,2190	0,0000
	12 - M1	-10,9325	-12,8327	-9,0323	0,0000
18	4 - M1	4,0358	3,0575	5,0142	0,0000
	8 - M1	5,0758	4,0975	6,0542	0,0000
	12 - M1	4,9283	3,9500	5,9067	0,0000
35	4 - M1	2,7050	1,6754	3,7346	0,0000
	8 - M1	5,1167	4,0871	6,1463	0,0000
	12 - M1	5,0875	4,0579	6,1171	0,0000
Fundo	4 - M1	0,6433	0,4999	0,7867	0,0000
	8 - M1	0,9250	0,7816	1,0684	0,0000
	12 - M1	0,9167	0,7733	1,0601	0,0000

## APÊNDICE D

Figura D.1 – Variabilidade dos processos com relação à massa retida na peneira de 18 mesh, para a mistura P05

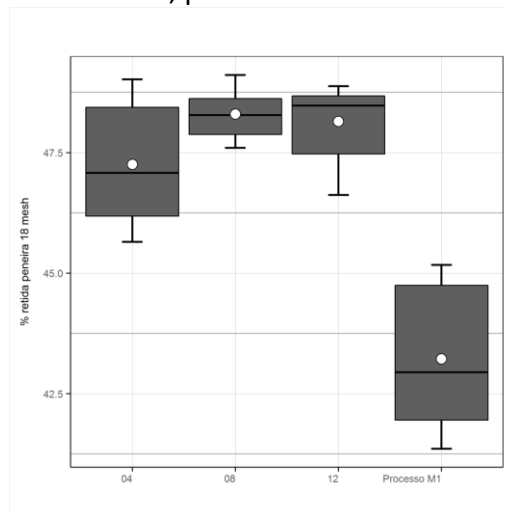


Figura D.2 – Variabilidade dos processos com relação à massa retida na peneira de 35 mesh, para a mistura P05

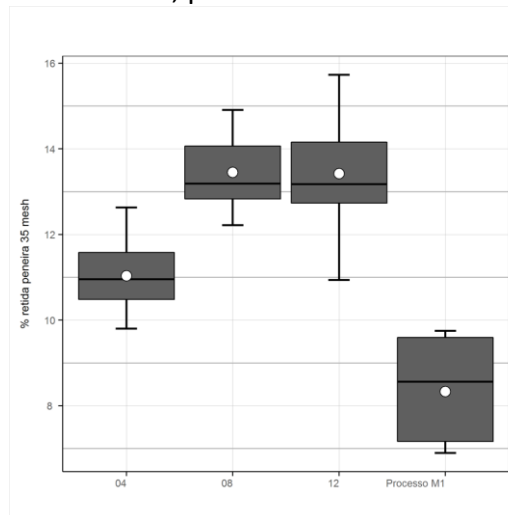
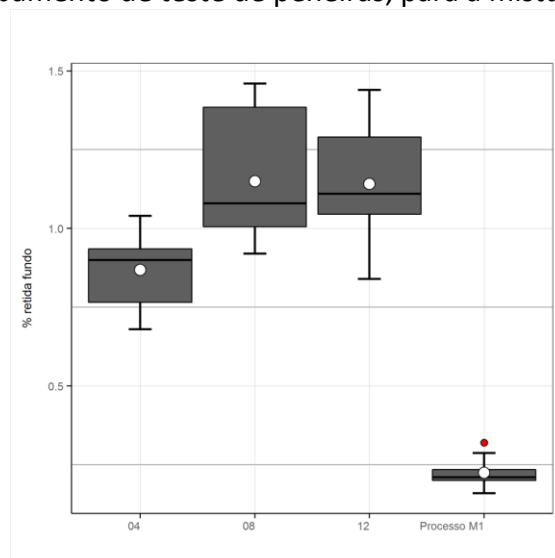


Figura D.3 – Variabilidade dos processos com relação à massa retida no fundo do equipamento de teste de peneiras, para a mistura P05



## APÊNDICE E



Figura E.1 – Variabilidade dos processos com relação à massa retida na peneira de 10 *mesh*, para a mistura P06

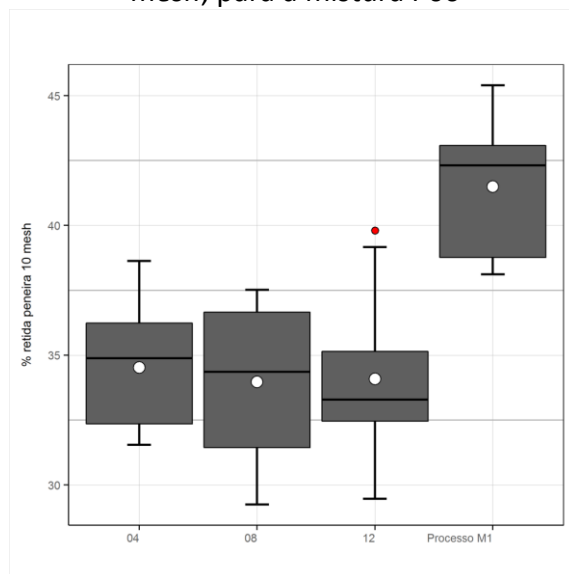


Figura E.2 – Variabilidade dos processos com relação à massa retida na peneira de 18 *mesh*, para a mistura P06

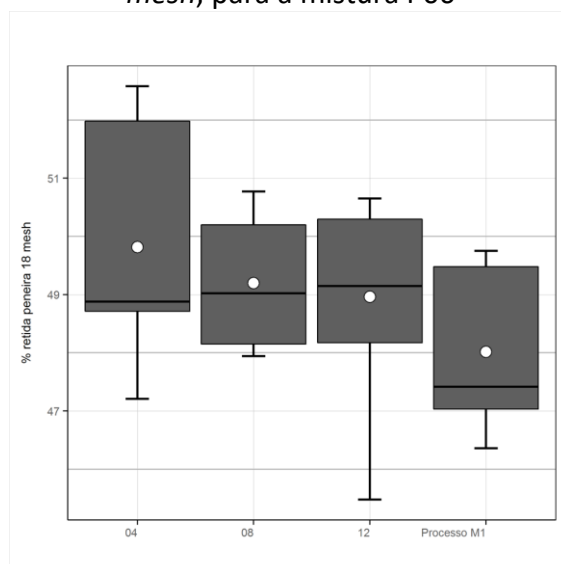


Figura E.3 – Variabilidade dos processos com relação à massa retida na peneira de 35 *mesh*, para a mistura P06

