

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGMEC
MESTRADO PROFISSIONAL

MARCELO LUIZ BRUNATTO

EFICIÊNCIA DA MOAGEM DE PÓ CERÂMICO
EM MOINHO AGITADOR DE ESFERAS

CAXIAS DO SUL

2017

MARCELO LUIZ BRUNATTO

**EFICIÊNCIA DA MOAGEM DE PÓ CERÂMICO
EM MOINHO AGITADOR DE ESFERAS**

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica pela Universidade de Caxias do Sul.
Área de concentração: Projeto e fabricação.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson C.D. Cruz.

CAXIAS DO SUL

2017

B894e Brunatto, Marcelo Luiz

Eficiência da moagem de pó cerâmico em moinho agitador de esferas. / Marcelo Luiz Brunatto. – 2017.

87 f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

Orientação: Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz.

1. Moagem ultrafina. 2. Eficiência de moagem. 3. Nanopartículas. 4. Moinhos. 5. Limites de moagem. I. Cruz, Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

MARCELO LUIZ BRUNATTO

**EFICIÊNCIA DA MOAGEM DE PÓ CERÂMICO
EM MOINHO AGITADOR DE ESFERAS**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Projeto e Fabricação.

Aprovado em 29/09/2017.

Banca examinadora:

Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

Dedico este trabalho ao meu filho Nicolas e à mãe dele, Bruna, que foram a inspiração, o amor e a força permanentes ao longo da caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar toda a energia, saúde e capacidade para vencer todos os desafios deste trabalho, bem como trazer-me as palavras certas para cada linha escrita.

Aos meus pais (Paulo Roberto dos Santos Brunatto e Maria Aparecida Brunatto), por todo o carinho, toda atenção, e todo o apoio e suporte.

Ao meu filho (Nicolas de Bettio Brunatto) e à mãe dele (Bruna Martins de Bettio), por todo o carinho, toda atenção, e todo o apoio e suporte.

Ao Prof. Robinson, pela oportunidade, pelo incentivo e pelo apoio constante, por todos os ensinamentos, e por fazer jus perfeitamente ao papel de orientador.

Ao Prof. Altafini, pela disponibilidade e disposição, pela paciência, pelo apoio e pela sua presença ao longo do caminho.

Ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) e a Universidade de Caxias do Sul, pelos equipamentos e materiais disponibilizados para a realização e desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio), da Universidade de Caxias do Sul, pelos ensaios de adsorção de nitrogênio pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller).

À Kátia de Oliveira, pelos treinamentos, pelo apoio nos ensaios e demais atividades correlatas, e acompanhamento ao longo de todo o trabalho.

Ao Arthur Susin Neto, pelos ensaios no analisador de partículas por espalhamento Laser.

Ao Angelo Titton, pelos ensaios no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Aos funcionários e colegas do IMC, que, de alguma forma, auxiliaram e contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas, bolsistas e demais pessoas que, de alguma forma, auxiliaram e contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, pelo incentivo, pelas energias positivas emanadas e por compartilhar os momentos difíceis.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a moagem a úmido de pó de sílica (quartzo) até o nível de nanopartículas. Foi estabelecida uma estratégia de trabalho na qual um máximo de eficiência é alcançado. A eficiência de moagem está relacionada com o menor tamanho de partícula obtido, com a menor energia consumida, em um menor tempo de moagem, com consequente menor custo. O método de trabalho adotado inicia com a escolha do equipamento mais adequado para as faixas de tamanho de partícula inicial e final. Dentre um universo de sistemas de moagem existentes, estabeleceu-se uma fronteira de moagem, onde dois tipos de moinho foram selecionados: o moinho de bolas e o moinho agitador de esferas. Foi determinada a energia específica para cada sistema de moagem utilizado, bem como o tempo de moagem. Foi demonstrado como o tamanho de partícula varia em função da energia específica consumida, bem como os principais parâmetros do processo que influenciam nessa relação. Os resultados obtidos (curvas de moagem) mostraram concordância com o modelo matemático de Kwade; Blecher; Schwedes, 1996. Fez-se então um estudo comparativo da energia específica e do tempo de moagem do moinho de bolas e do moinho agitador de esferas, sendo que o moinho agitador de esferas apresentou os melhores resultados. O tempo de moagem foi de 1 h e a energia específica consumida de 2.500 kJ/kg, contra 60 h e 200.000 kJ/kg no moinho de bolas, para um mesmo tamanho final de partícula de 600 nm. Foram identificadas as variáveis mais importantes, em moagem de alta energia, em moinhos agitadores de esferas. A fim de descrever o processo de moagem e otimizá-lo, foram utilizados os parâmetros fundamentais “energia de stress” (*stress energy*), e energia específica. Por meio de análise econômica, foram obtidos os custos energéticos mínimos para três diferentes velocidades de moagem (e diferentes potências): R\$ 2,00/kg e R\$ 6,00/kg, a 4000 rpm, para tamanho final de partícula requerido de 300 nm e 150 nm, respectivamente. Após 5,5 h de processo, foi identificado um tamanho de partícula com limite aparente de moagem de 133 nm. A busca da eficiência energética foi o principal foco desta pesquisa, diferentemente da maioria dos trabalhos anteriores, que focaram na busca da menor partícula. Com a manipulação do pH da suspensão aumentou-se a eficiência de moagem em ~18%, principalmente pelo aumento das forças repulsivas entre as partículas de quartzo e as esferas de zircônia. A dependência da área superficial específica das partículas foi investigada, em função da energia específica consumida, mostrando-se que o processo de moagem coloidal é linearmente proporcional a esta grandeza. Após 3 horas de moagem, foi atingida uma área superficial específica de 30 m²/g, o que corresponde a uma área específica até 3 vezes maior do que os valores disponíveis na literatura. O diâmetro esférico equivalente de 75 nm foi obtido para essa área superficial específica. Este diâmetro equivalente representa e caracteriza o conjunto de partículas que possuem esta área de superfície específica e serve como indicador da eficiência de moagem.

Palavras-chave: Moagem ultrafina. Eficiência de moagem. Nanopartículas. Moinhos. Limites de moagem.

ABSTRACT

In this research, wet milling of silica powder was carried out up to nanoparticles level. A work strategy has been established in which maximum efficiency is achieved. The grinding efficiency is related to the smaller particle size obtained, with the lower energy consumed, in a less time of grinding, with consequent lower cost. The adopted work method begins with the selection of the most suitable equipment for the initial and final particle size range. Among a universe of existing grinding systems, a grinding border was established, where two types of mill were selected: the ball mill and the stirred media mill. Specific energy was determined for each milling system used, as well as milling time. It has been shown how the particle size varies according to the specific energy consumed, as well as the main parameters of the process influence in this relation. The results obtained (milling curves) showed agreement with the mathematical model of Kwade; Blecher; Schwedes, 1996. A comparative study of specific energy and grinding time, between the ball mill and the stirred media mill was performed, and the stirred media mill showed the best results. The grinding time was 1 h and the specific energy was 2.500 kJ/kg, against 60 h e 200.000 kJ/kg in ball mill, for the same final particle size of 600 nm. The most important variables, in high energy grinding, in stirred media mills, were identified. In order to describe the milling process and to optimize it, the fundamental parameters "stress energy" and specific energy were used. By means of economic analysis, the minimum energy costs for different grinding speeds (and different powers) were obtained: R\$ 2,00/kg and R\$ 6,00/kg, at 4000 rpm, for the final particle sizes required of 300 nm and 150 nm, respectively. After 5,5 h of process, an apparent grinding limit of 133 nm was identified. The search for energy efficiency was the main focus of this research, unlike most previous studies, which focused on the search for the smallest particle. By manipulating the suspension pH, the milling efficiency was increased by ~ 18%, primarily by increasing the repulsive forces between the quartz particles and the zirconia beads. It was investigated the dependence of the specific surface area of the particles as a function of the specific energy consumed, showing that the colloidal grinding process is linearly proportional to this magnitude. After 3 hours of milling, a specific surface area of 30 m²/g was reached, corresponding to a specific area up to 3 times higher than the values available in the literature. The equivalent spherical diameter of 75 nm was obtained for that specific surface area. This equivalent diameter represents and characterizes the set of particles that have this specific surface area and serves as an indicator of milling efficiency.

Keywords: Ultra-fine grinding. Grinding efficiency. Nanoparticles. Mills. Grinding limits.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da síntese de nanopartículas.....	15
Figura 2 - Desafios da nanomoagem.	17
Figura 3 - Moinho de bolas na indústria de cimento.	20
Figura 4 - Moinho de bolas.	23
Figura 5 - Velocidade de moagem maior que a velocidade crítica (moagem nula) em moinho de bolas: a_c = aceleração centrífuga ; g = aceleração da gravidade.....	24
Figura 6 - Velocidade de moagem menor que a velocidade crítica,.....	24
Figura 7 - Consumo de energia específica para diferentes estágios ou tipos de moagem,.....	25
Figura 8 - Energia requerida para redução de tamanho de partícula na cominuição.....	26
Figura 9 - Perdas de energia em um moinho agitador de esferas.	32
Figura 10 - Mecanismos de dissipação de energia em um moinho agitador de esferas.	32
Figura 11 - Tipos de impacto entre esferas: esquerda – impactos frontais entre duas esferas capturando partículas de produto; direita – movimentos de translação e rotação, os quais geram tensões de cisalhamento entre esferas e partículas.	34
Figura 12 - Comparativo entre os limites de moagem: aparente e verdadeiro.	36
Figura 13 - Desenvolvimento do tamanho do cristalito vs. energia específica 37	37
Figura 14 - Influência do módulo de <i>Young</i> no limite de moagem.	39
Figura 15 - Fatores que influenciam o resultado da moagem.....	40
Figura 16 - Influência da concentração de sólidos no resultado da moagem. Tamanho de partícula vs. energia específica, para diferentes concentrações de sólidos de alumina.	41
Figura 17 - Efeito da concentração de sólidos durante moagem.	42
Figura 18 - Redução de partículas e aglomeração durante a moagem.	43
Figura 19 - Dupla camada elétrica formada em torno da partícula: a camada difusa contém os íons no líquido e a camada de Stern contém os íons adsorvidos na superfície da partícula....	44
Figura 20 - Comparativo dos custos de desgaste.....	47
Figura 21 - Comparativo dos custos com desgaste das esferas de dois diferentes materiais ...	47
Figura 22 - Desgaste das esferas vs. razão entre dureza do produto/dureza das esferas.	48
Figura 23 - Efeito da moagem na microestrutura e na cor :	49
Figura 24 - Fluxograma experimental.	53
Figura 25 - Representação simplificada do sistema de moagem.....	55
Figura 26 - Bancada experimental.....	55
Figura 27 - Painel de comando do moinho.....	56
Figura 28 - Interior da câmara de moagem contendo rotor de pinos (moinho aberto vazio). ..	56
Figura 29 – Rotor de pinos.	57
Figura 30 - Carregamento de esferas.....	57

Figura 31 - Câmara de moagem carregada com as esferas (moinho aberto carregado).....	57
Figura 32 – Esquema de funcionamento do sistema de moagem e do sistema de medição....	58
Figura 33 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida.....	62
Figura 34 - Tamanho de partícula em função do tempo de moagem	63
Figura 35 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida.....	63
Figura 36 - Tamanho de partícula em função do tempo de moagem	64
Figura 37 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida,.....	65
Figura 38 - Tamanho de partícula em função do diâmetro de esfera para	66
Figura 39 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida,.....	67
Figura 40 - Tamanho de partícula em função da velocidade de moagem,	68
Figura 41 - Tamanho de partícula em função da ‘ <i>stress energy</i> ’,	69
Figura 42 - Potencial zeta vs. pH para a zircônia e a sílica.	70
Figura 43 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida,.....	71
Figura 44 - Tamanho de partícula em função do pH,.....	72
Figura 45 - Área superficial específica das partículas em função da energia específica consumida em moinho agitador de esferas.....	73
Figura 46 - Área superficial específica das partículas em função do tempo de moagem.....	73
Figura 47 - Comparativo entre o tamanho de partícula d_{50} e o diâmetro equivalente (BET), em função do tempo de moagem, em moinho agitador de esferas.....	74
Figura 48 - Tamanho mediano de partículas (d_{50}) e área superficial específica dos vidros aluminossilicatos tipo DY-5, em função do tempo de moagem,.....	76
Figura 49 - Partículas de sílica fase quartzo- α , antes da moagem (A0 = <i>as received</i>) e após moagem (A1 e A3) em moinho agitador de esferas. Aumento 10.000 X.	77
Figura 50 - Distribuição de tamanho de partícula obtido pelo espectrômetro eletroacústico DT-1202 após 3 h de moagem em moinho agitador de esferas.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de fragmentos gerados a partir de uma partícula esférica	85
Tabela 2 - Valores de dureza Vickers de alguns materiais.....	85
Tabela 3 - Valores de custo do material e densidade alcançada na sinterização.....	85
Tabela 4 - Comparativo de valores de densidade e dureza.....	85
Tabela 5 - Comparativo de valores de dureza de alguns materiais.	86
Tabela 6 - Comparativo de valores de densidade e dureza de alguns produtos.	86
Tabela 7 - Comparativo de custos de energia de moagem	87
Tabela 8 - Comparativo de custos de energia de moagem para diferentes diâmetros de esferas, em moinho agitador de esferas.	87
Tabela 9 - Comparativo de custos de energia de moagem para diferentes velocidades de moagem, em moinho agitador de esferas.	87

LISTA DE SÍMBOLOS

V_{AC}	Velocidade angular crítica (rpm)
D	Diâmetro (m)
P_{bol}	Massa de bolas (kg)
V	Volume útil efetivo (l)
d_{bol}	Massa específica das bolas (kg/l)
p_{AP}	Taxa de ocupação aparente (adimensional)
SE_b	<i>Stress energy</i> das esferas (J)
D_b	Diâmetro das esferas (m)
D_{GM}	Diâmetro das esferas (m)
ρ_b	Densidade das esferas (kg/m ³)
v_t	Velocidade tangencial do rotor (m/s)
SE_p	<i>Stress energy</i> das partículas (produto) (J)
Y_p	Módulo de <i>Young</i> das partículas (produto) (Pa)
Y_b	Módulo de <i>Young</i> das esferas (Pa)
E_m	Energia específica (kJ/kg)
P	Potência ativa (W)
τ	Variável de integração no tempo (s)
P_0	Potência sem carga (<i>no load power</i>) (W)
m_p	Massa do produto (kg)
Δm_{GM}	Massa de fragmentos de esfera (kg)
Δt	Tempo de moagem diferencial (s)
x	Tamanho de partícula (m)
C	Coefficiente de moagem (adimensional)
n	Coefficiente de moagem (adimensional)
x_{50}	Tamanho mediano de partícula (m)
d_{50}	Diâmetro mediano de partícula (m)
x_{final}	Tamanho final de partícula (m)
$x_{inicial}$	Tamanho inicial de partícula (m)
C'	Coefficiente de moagem (adimensional)
SF_m	Frequência de impactos (adimensional)
SE	<i>Stress energy</i> média (J)

P_p	Potência transferida para as partículas (W)
v_E	Fator de transferência de energia característico (adimensional)
P_M	Potência total fornecida (W)
SSA	Área superficial específica (<i>Specific Surface Area</i>) (m^2/g)
r_p	Raio da partícula (m)
ρ_p	Densidade da partícula (g/m^3)
d_{eq}	Diâmetro esférico equivalente da partícula (m)
d_p	Diâmetro da partícula (m)
d_{BET}	Diâmetro esférico equivalente BET da partícula (nm)
v	Volume total de gás adsorvido (m^3)
v_m	Volume de gás adsorvido na superfície do sólido (m^3)
c	Constante de BET (adimensional)
p	Pressão medida no estado de equilíbrio (Pa)
p_0	Pressão inicial do sistema (Pa)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Justificativa	14
1.2 Objetivos.....	17
1.2.1. Objetivo geral	17
1.2.2. Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Moagem em moinho de bolas	22
2.2 Moagem em moinho agitador de esferas	25
2.2.1 Características do processo.....	25
2.2.1.1 Classificação da moagem conforme intervalo de tamanho de partícula	25
2.2.1.2 Principais parâmetros do processo	27
2.2.1.3 Transferência de energia e perdas	30
2.2.1.4 Relação entre diâmetro de esfera e tamanho de partícula	34
2.2.1.5 Limites de moagem	35
2.2.1.6 Influência da concentração de sólidos	40
2.2.1.7 Estabilização das suspensões.....	42
2.2.1.8 Desgaste das esferas e contaminação do produto.....	46
2.2.1.9 Influência do processo de moagem nas propriedades dos materiais e análise econômica	48
2.2.1.10 Modos de operação e distribuição do tamanho de partícula.....	50
2.2.2 Características dos materiais	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Materiais.....	54
3.2 Métodos	54
3.2.1. Moagem.....	54
3.2.2. Controle da estabilidade das suspensões	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5 CONCLUSÕES.....	78
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS	81
ANEXO A – TABELAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	85
APÊNDICE A – TABELAS DE RESULTADOS	87

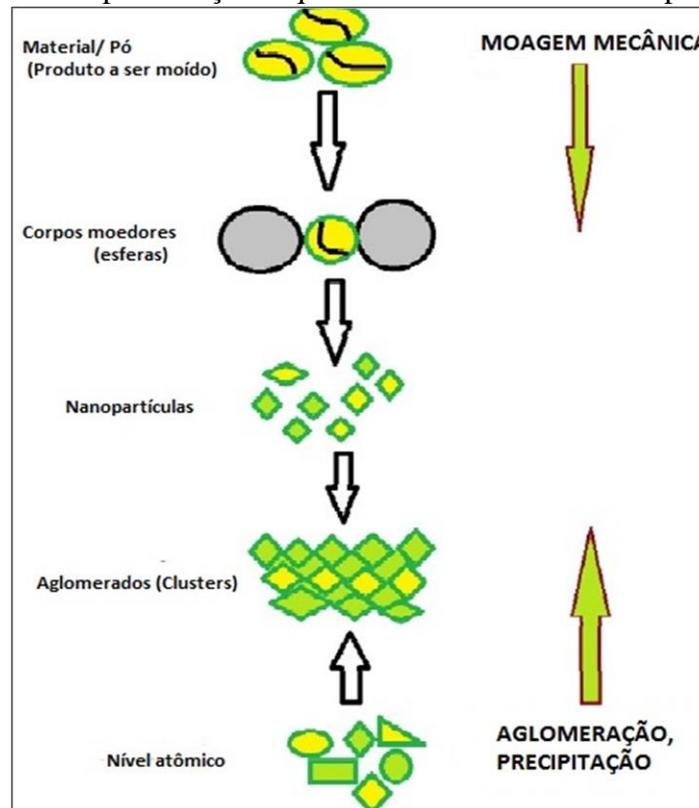
1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Uma grande parcela dos produtos industrializados existentes na atualidade contém partículas inorgânicas minerais com distribuição de tamanho de partícula controlada em sua constituição. Como exemplo pode ser citado o papel padrão normal usado para cópia onde cerca de 30% é preenchido com material inorgânico. Por outro lado, alguns papéis especiais com revestimento podem conter 50% de matéria inorgânica. Partículas inorgânicas minerais também são utilizadas na formulação de concretos, compósitos poliméricos, tintas, remédios, agroquímicos e cosméticos. O tamanho desejado da partícula depende da aplicação, mas normalmente encontra-se na escala micrométrica. Durante a década passada partículas submicrométricas e nanopartículas despertaram largo interesse e ganharam novas aplicações devido à sua alta área de superfície e alta resistência mecânica (OHENOJA, 2014). Recentemente, a síntese e processamento de nanopartículas têm despertado especial interesse devido à sua alta razão superfície/volume, propriedades eletrônicas e ópticas, tamanho e forma adequados para aplicações como catalisadores, fármacos, sensores e *chips* (ULLAH; ALI; HAMID, 2014). A redução do tamanho de partícula (Figura 1) da faixa micrométrica para a nanométrica (nanoescala) pode resultar em propriedades completamente diferentes para um mesmo material (KRUMPFER et al., 2013). Para o caso específico dos materiais cerâmicos estruturais, a obtenção de partículas cada vez menores tornou-se fundamental para produzir componentes estruturais mais resistentes e com melhor desempenho mecânico. No mercado brasileiro há pouca disponibilidade de nanopartículas de sílica (SiO_2), seja cristalina ou amorfa. Isso acarreta um alto custo para obtenção de grandes quantidades desse material, sendo necessária a sua importação. Complementarmente, o que existe no mercado é a sílica amorfa processada quimicamente por precipitação/aglomeração (Figura 1), e trata-se de uma tecnologia de altíssimo custo e dominada apenas por empresas multinacionais. Esse método químico é conhecido como processo *bottom up*, enquanto que o método mecânico (moagem) é conhecido como *top down*. Até o momento, não existe nenhuma empresa produzindo nanopartículas de sílica no Brasil. As empresas do setor de agroquímicos tem interesse nesses produtos em escala nanométrica e continuarão investindo em PD&I, desde que os custos de produção por moagem sejam competitivos com o material importado. Há interesse na produção de outras nanopartículas para a mesma aplicação. Para obter-se menores custos é necessário investir na eficiência do processo de nanomoagem. O Instituto de Materiais

Cerâmicos (IMC), unidade da Universidade de Caxias do Sul, localizado na cidade de Bom Princípio-RS, possui estrutura e equipamentos que permitem a realização de pesquisa e inovação na área de processamento de materiais cerâmicos. Vale lembrar que muitas empresas vêm buscando e utilizando a inovação tecnológica como estratégia para manter-se no mercado (NANDI; MONTEDO, 2009). Existe também o interesse mútuo da empresa fabricante de moinhos agitadores de esferas (NETZSCH do Brasil, com sede em Pomerode-SC) e do IMC em estreitar sua parceria tecnológica, reunindo os conhecimentos do projeto do equipamento e sua operação, bem como os conhecimentos gerados pelo IMC na área de eficiência do processo de moagem de partículas cerâmicas.

Figura 1 - Representação esquemática da síntese de nanopartículas.



Fonte: adaptado de Ullah, 2014.

Moagem e dispersão é geralmente a última etapa do processo antes do mineral ser adicionado em uma aplicação, e é a etapa na qual a distribuição final do tamanho de partícula é atingida (OHENOJA, 2014). Considerando somente processos úmidos, moinhos agitadores são os mais frequentemente utilizados para produção de partículas micro e submicrométricas, bem como de nanopartículas, pois são mais eficientes do que outros moinhos, como o moinho rotativo de bolas por exemplo. Os primeiros moinhos de bolas surgiram no século XIX, em torno de 1870 (GRINDING MILL, 2010), enquanto que os moinhos agitadores surgiram nos

anos 1950 (JANKOVIC, 2003; KWADE; SCHWEDES, 2007). O método de redução do tamanho de partícula por moagem de alta energia, em moinho agitador de esferas, foi desenvolvido em 1970 por John Benjamin, e foi usado para produzir um material com altíssima resistência à pressão e temperatura (ULLAH; ALI; HAMID, 2014).

A produção de partículas menores que 100 nm em moinho agitador de esferas não é um processo muito econômico devido ao alto consumo de energia específica (kJ/kg), podendo chegar a 4,00 €/kg ou mais, para esse tamanho de partícula, conforme mostrado no item 2.2.1.8, na Figura 20 e na Figura 21 (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a).

Outro fator que contribui para o custo operacional desse tipo de moagem é o controle e manutenção da estabilidade da suspensão do material a ser moído (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008b). Apesar de ser mais eficiente, a moagem por agitação é um processo de alta energia e é necessário otimizar o uso da energia, a fim de determinar as condições ótimas de operação, as quais dependem de cada sistema particulado (OHENOJA, 2014). Em contrapartida, por proporcionar a obtenção de nanopartículas de alta pureza, os moinhos agitadores de esferas possuem uma ótima relação custo-benefício (ULLAH; ALI; HAMID, 2014). Vale destacar que, em 2008, esse tipo de moagem ainda não era viável economicamente devido também ao desgaste dos corpos moedores ou esferas de moagem (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a). Dentre as formas de contornar esta situação, pode-se melhorar a eficiência do moinho e do processo de moagem, bem como utilizar esferas do mesmo material que é moído.

Vários fatores como a natureza do pó, a velocidade de rotação do moinho, o tamanho dos corpos moedores (diâmetro das esferas), e a relação entre as densidades dos corpos moedores e das partículas regulam este processo de transferência de energia. Também deve-se levar em conta se a moagem é a seco ou úmida. A temperatura, o tempo de moagem, e a taxa de ocupação do moinho também são variáveis que governam o processo (RIBEIRO; ABRANTES, 2001; ULLAH; ALI; HAMID, 2014). Vários eventos ocorrem durante o processo de moagem. As partículas ao se quebrarem tem a tendência de aglomerar, o que altera a viscosidade da suspensão, entre outros. A redução no tamanho de partícula leva a um enorme aumento na quantidade de partículas. A moagem de uma única partícula esférica de 1mm gera um trilhão (1.10^{12}) de fragmentos esféricos de 100 nm (KWADE; SCHWEDES, 2007).

A nanomoagem apresenta-se, então, acompanhada dos seguintes desafios (Figura 2) :

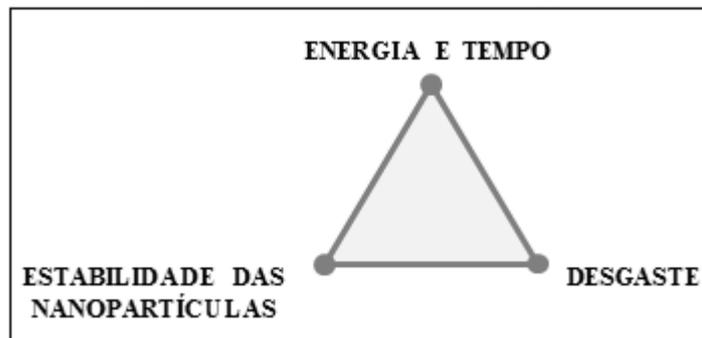
- Nanopartículas tendem à aglomeração, devido às altíssimas forças de superfície.

Em sistemas contendo partículas cerâmicas, em geral menores que 40 μm , as forças de

atração entre partículas são maiores que a força da gravidade ou a força peso (REED, 1995).

- O desgaste dos corpos moedores (esferas) leva à contaminação do produto e a altos custos de reposição das esferas.
- O processo requer alta demanda de energia e de tempo.

Figura 2 - Desafios da nanomoagem.



Fonte: adaptado de Institute for Particle Technology (IPAT) Braunschweig, Germany, 2010.

Com base no crescente interesse de empresas, do setor de fertilizantes, na produção de nanopartículas de sílica com custos de produção competitivos, justifica-se a realização do presente trabalho, pois faz-se necessária a obtenção de maior eficiência do processo de nanomoagem. Outro fator motivador é o interesse de firmar parceria tecnológica entre o IMC e o fabricante de moinhos agitadores de esferas, agregando conhecimentos da operação do equipamento com os conhecimentos gerados neste trabalho na área de eficiência do processo de moagem de partículas cerâmicas.

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Desenvolver a moagem coloidal (partículas menores que 1 μm) de partículas cerâmicas em moinho de bolas e em moinho agitador de esferas, a partir de um mesmo tamanho inicial, identificando a fronteira de moagem entre os dois equipamentos e os mecanismos de moagem presentes.

1.2.2. Objetivos específicos

- a) Fazer um comparativo dos parâmetros operacionais do moinho de bolas e do moinho agitador de esferas.
- b) Determinar a energia específica consumida na moagem para o material testado e determinar a eficiência de moagem do moinho de bolas e do moinho agitador de esferas.
- c) Obter partículas menores que 100 nm.
- d) Determinar a dependência do tamanho de partícula obtido com os principais parâmetros do processo (tamanho e densidade das esferas de moagem, fração volumétrica das esferas, fração volumétrica do material a ser moído, velocidade periférica do agitador de moagem, densidade da suspensão), com a energia específica e com o tempo de moagem.
- e) Verificar o efeito da estabilização eletrostática na moagem, e sua influência na eficiência de moagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A moagem é um processo mecânico de fragmentação de partículas. As partículas são reduzidas, pela combinação de impacto e atrito, a um tamanho adequado para a próxima operação unitária ou processo de transformação da matéria-prima/pó. A moagem é a área da fragmentação que requer maiores investimentos e maior consumo de energia. O processo de moagem deve ser muito bem estudado na etapa de dimensionamento e escolha de equipamentos, e muito bem controlada na etapa de operação da indústria, pois o bom desempenho de uma instalação industrial depende em muito da operação de moagem. Em modernas plantas de cimento, por exemplo, o processo de moagem contribui com cerca de 40% do consumo específico de energia. Além disto, a qualidade do cimento é muito dependente do modo de operação e dos parâmetros da planta de moagem (METALICA, 2010).

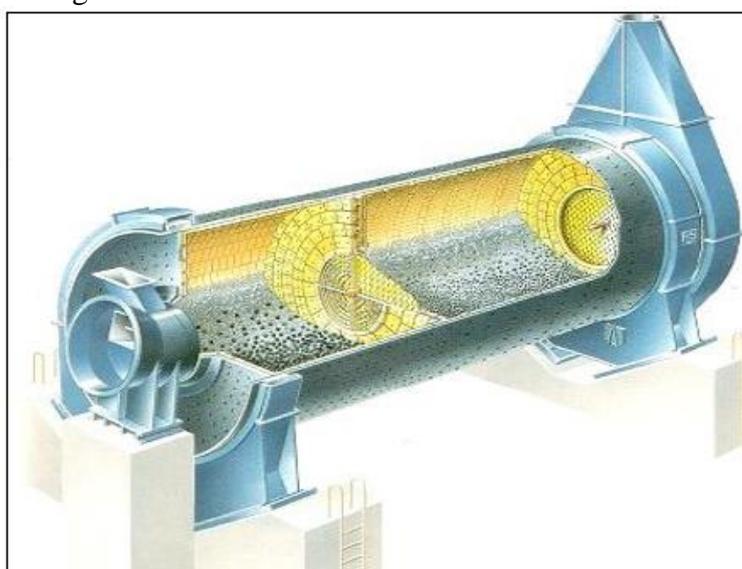
Os principais objetivos da moagem, na indústria, são:

- Aumento da relação superfície/volume, aumentando, com isso, a eficiência de operações posteriores, como aquecimento, resfriamento, desidratação e outros.
- Uniformidade do tamanho das partículas do produto, auxiliando na homogeneização de produtos em pó ou na solubilização dos mesmos.

Os moinhos industriais são equipamentos projetados para quebrar grandes quantidades de material sólido em pedaços pequenos/menores. Diversos modelos de moinhos são capazes de processar uma variedade de materiais e podem operar através de diversos métodos. No passado, os moinhos de vento, as rodas d'água e moinhos movidos por animais eram utilizados no processo de trituração. No entanto, atualmente, as usinas de moagem são acionadas por energia elétrica. No mercado industrial, existem muitos tipos diferentes de moinhos, incluindo moinhos de bola, moinhos de martelos, britadores de mandíbula, trituradores de rolo e moinhos de esferas. Um moinho de bolas é um cilindro horizontal parcialmente preenchido com um meio de moagem, como esferas de alumina, e o pó a ser moído, a seco, ou na forma de pasta ou suspensão. O espaço restante do cilindro fica livre para a movimentação das esferas e do pó. Quando girado sobre seu eixo, o material é esmagado pelas bolas ou entre a parede do cilindro/moinho e as bolas. A Figura 3 mostra um moinho de bolas utilizado na indústria de cimento. Na indústria de mineração, este tipo de moinho pode chegar a ter 4,5 m de diâmetro por 6 m de comprimento ou mais, sendo apropriado para obter partículas de até 50 μm (TIPOS DE..., 2011, p.1).

Os moinhos de martelos utilizam pequenos martelos para destruir o material, e não são recomendados para pós abrasivos, devido ao alto desgaste dos martelos. Os trituradores de mandíbula, em comparação, esmagam o material entre duas placas, que se parecem com mandíbulas, por isso o nome do equipamento. Os modelos de trituradores de rolos esmagam o material entre dois rolos ou entre um rolo e uma chapa fixa. Os moinhos de esferas são comumente usados para trituração de carvão em usinas termoeletricas e para fazer o pó para pirotecnia (TIPOS DE..., 2011, p.1).

Figura 3 - Moinho de bolas na indústria de cimento.



Fonte: adaptado de Lima, 2011.

Os moinhos verticais tipo “*sand mills*” estão presentes em grande parte das indústrias brasileiras. Sua operação ocorre por meio do bombeamento da pasta a ser micronizada para dentro de uma cuba, pela parte inferior do moinho. No seu interior o eixo possui pinos ou discos que giram em altas velocidades. As esferas ocupam 70 a 90% do volume útil, e são agitadas pela movimentação dos pinos ou discos. A saída do material é feita na parte superior do moinho, aonde uma tela separa o material micronizado e mantém as esferas dentro da cuba. Os moinhos verticais por gravidade são similares aos “*sand mills*”, mas a grande diferença é que a pasta a ser micronizada é introduzida por cima do moinho e vai sendo micronizada na medida que a gravidade faz com que ela desça até sair por uma abertura na parte inferior do moinho. Sua grande desvantagem é a pressão excessiva que as esferas e o material exercem na parte inferior do moinho, causando aquecimento e desgaste prematuro das peças do mesmo. Os moinhos horizontais são a evolução no processo de moagem a úmido. Os modelos mais antigos são fabricados com um eixo horizontal, com discos em sua

volta. As esferas são ativadas pelo giro do eixo e a movimentação dos discos. O produto passa por toda a câmara e é micronizado através da ação de cisalhamento e impacto da movimentação das esferas contra as partículas. A separação do material e das esferas é feita na saída, por meio de fendas. Esses moinhos possuem produtividade muito alta e possibilidade de se atingir granulometrias submicrométricas, devido a possibilidade de utilização de esferas de tamanhos pequenos, menores de 0,8 mm (MULTIESFERAS, 2017).

Os moinhos agitadores de esferas são usados para muitas aplicações em diferentes tipos de indústria, e podem ser encontrados especialmente onde se exige uma alta fineza do produto: pintura, pigmentos, indústria química e farmacêutica, agroquímica, indústria de alimentos, cerâmica, papéis e plásticos, bioengenharia, borracha e nanotecnologia. Com relação às geometrias da câmara de moagem e do agitador, podem distinguir-se três diferentes tipos de moinhos agitadores: agitador de discos, agitador de pinos e agitador de folga anular. Especialmente no caso dos rotores de pinos, uma maior disponibilidade de energia pode ser obtida, em parâmetros de operação idênticos, em comparação com o agitador de discos. O eixo da câmara de moagem pode ser horizontal ou vertical (KWADE; SCHWEDES, 2007).

Moinhos agitadores de esferas são equipados com uma câmara de moagem estacionária e um agitador de alta velocidade (discos ou pinos) fixado num eixo. A câmara de moagem é preenchida com pequenas esferas de moagem em altas cargas. Por agitação de uma suspensão com uma alta velocidade de agitação, um padrão de fluxo característico e uma ação de moagem são gerados na câmara. O respectivo tipo de fluxo determina a distribuição espacial de zonas com altas intensidades de moagem e os tipos predominantes de mecanismos de moagem. Assim, os mecanismos predominantes na moagem em moinhos de meio agitado dependem das tensões de compressão, cisalhamento e torção, que surgem com a agitação intensa das partículas e das esferas (HE; WANG; FORSSBERG, 2006; KWADE; BLECHER; SCHWEDES, 1996).

A importância dos moinhos agitadores de esferas aumenta de forma constante por conta do aumento de demanda por partículas finas e ultrafinas menores do que 1 μm . Os equipamentos mais modernos para moagem de nanopartículas são os moinhos agitadores de esferas, os quais consistem em equipamentos horizontais com câmaras fixas, fechadas e pressurizadas, com eixo móvel rotativo, e com sistemas adequados de separação e operação multipasse. Os moinhos com saída pressurizada possuem maior flexibilidade de operação e processo. Eles podem moer materiais/suspensões mais viscosas e admitem maior carga de esferas, com enchimento, em volume, de até 90%, combinadas com câmaras menores, em volume, e maiores vazões (AZEVEDO, 2004).

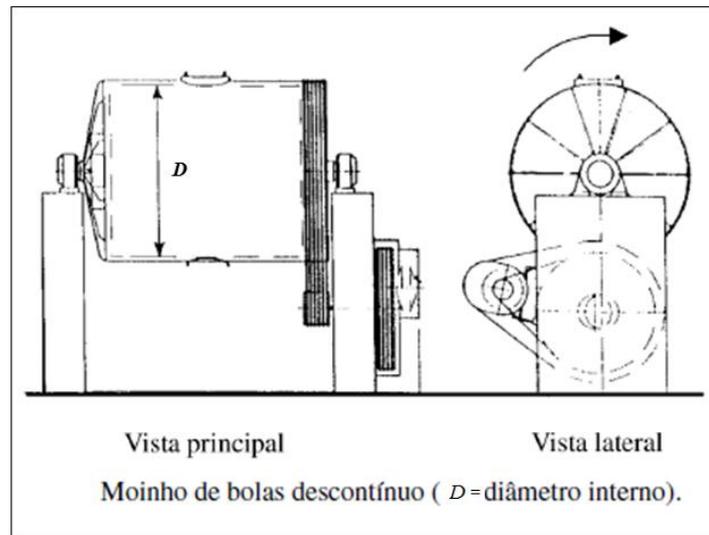
Um ponto fundamental para o funcionamento dos moinhos mais modernos é o sistema de separação, o qual faz a retenção das esferas na saída do processo de moagem. Seu mau desempenho pode causar uma limitação na capacidade de vazão dos moinhos, em especial na moagem de tintas, onde geralmente são usadas esferas de diâmetro pequeno, muitas vezes de 0,2 mm. O processamento de tintas com teor de sólidos mais elevado (consequentemente com maior viscosidade) requer um sistema de separação mais eficaz. Os moinhos abertos (não pressurizados) utilizavam peneiras planas, compatíveis somente com moinhos de menor capacidade. A fim de obter melhor desempenho, um sistema dinâmico de separação é mais adequado, como a peneira tubular. A empresa *NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH*, com sede em Selb na Alemanha, adota um sistema ainda mais avançado composto de peneiras tubulares com pré-classificação. Com peneiras tubulares consegue-se duplicar, e até mesmo triplicar, a capacidade de vazão do moinho, quando comparado com o de peneiras planas.

A utilização de moinhos agitadores de esferas para moagem fina e ultrafina de materiais cerâmicos está cada vez mais comum. Os moinhos de bolas convencionais são menos eficientes nessas faixas de tamanho de partícula. Devido às baixas velocidades de rotação do tambor e tendo a gravidade como principal agente de moagem, são necessárias bolas maiores para se obter uma maior intensidade de impacto. Em sistemas de moagem com eixo agitador, a intensidade de impacto não depende somente do tamanho e da massa das esferas. Com maiores velocidades de rotação pode-se diminuir-se o diâmetro das esferas, obtendo-se assim maior número de colisões com impactos mais intensos e maior efeito de fricção ou atrito, gerando maiores tensões nas partículas (AZEVEDO, 2004).

2.1 Moagem em moinho de bolas

Os primeiros moinhos de bolas surgiram no século XIX, em torno de 1870. O moinho de bolas é um equipamento de moagem ainda muito utilizado na indústria cerâmica (principalmente de pavimentos, revestimentos e louça sanitária), para a moagem de materiais duros, como o quartzo e o feldspato. A moagem neste tipo de moinho pode ser a úmido ou a seco e o processo pode ser descontínuo (intermitente) ou contínuo. Na indústria cerâmica a moagem descontínua (por batelada) e a úmido com bolas de alumina é a mais comum. Estes moinhos são constituídos por um tambor cilíndrico de metal revestido com borracha, com um eixo na posição horizontal. Normalmente um motor e um sistema de transmissão de movimento é acoplado no eixo para impor um movimento de rotação (Figura 4) (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

Figura 4 - Moinho de bolas.



Fonte: adaptado de Ribeiro, 2001.

No interior do tambor cilíndrico rolam as bolas de alumina (corpos moedores) juntamente com o material a ser moído. A velocidade de moagem de um moinho de bolas é calculada em função da velocidade angular crítica (V_{AC} , em rpm), que é a velocidade na qual a força centrífuga e o peso do material se igualam (resultando nula a ação de moagem). A Figura 5 mostra o efeito da velocidade maior que V_{AC} , situação na qual a aceleração centrífuga a_c é maior que a aceleração da gravidade g . A velocidade angular crítica está relacionada com o diâmetro interno do moinho (D , em metros) pela Equação 1:

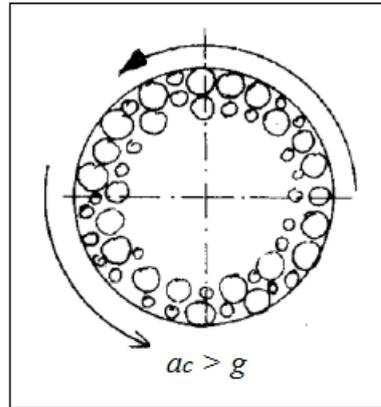
$$V_{AC} = \frac{42,3}{D^{1/2}} \quad (1)$$

A velocidade ótima de moagem recomendada é aproximadamente 75% da velocidade angular crítica, usada em moinhos com bolas de baixa densidade, recomendando-se valores inferiores, 60%, quando se utilizam bolas de alta densidade.

Durante o processo, os corpos moedores, sob ação da gravidade e da rotação do moinho, rolam em cascata até à zona inferior do tambor (Figura 6). Porém, por causa da grande quantidade de bolas, a queda das mesmas não é livre e não ocorre para todas ao mesmo tempo: as bolas das camadas mais internas estão sob ação de menor força centrífuga e caem antes das bolas das camadas mais externas. Assim sendo, a queda das bolas da periferia e o rolamento das bolas mais internas umas sobre as outras resulta na ação de moagem por impacto ou choque, pressão ou esmagamento, cisalhamento e atrito do material particulado

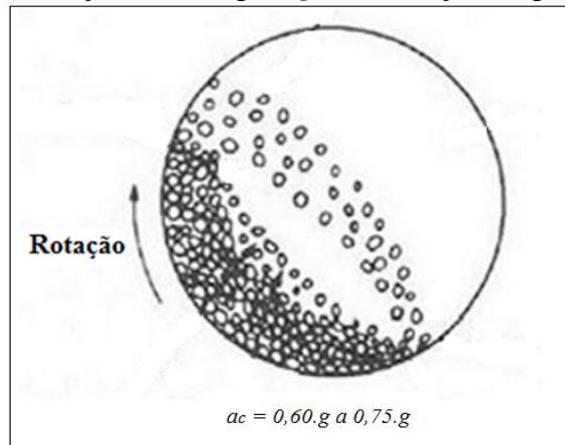
que encontra-se misturado com as bolas (corpos moedores). É desejável que o material a ser moído preencha o espaço vazio entre as bolas.

Figura 5 - Velocidade de moagem maior que a velocidade crítica (moagem nula) em moinho de bolas: a_c = aceleração centrífuga ; g = aceleração da gravidade.



Fonte: adaptado de Ribeiro, 2001.

Figura 6 - Velocidade de moagem menor que a velocidade crítica, causando movimento da carga, em cascata, em moinho de bolas: a_c = aceleração centrífuga ; g = aceleração da gravidade.



Fonte: adaptado de Infomine, 2015.

Recomenda-se uma quantidade de bolas de 50 a 55% da capacidade líquida do moinho para condições ótimas de moagem. Entretanto, tal ocupação de volume não é efetiva, devido aos espaços vazios entre as bolas. Desta forma, o volume real ocupado fica na ordem de 60% da capacidade do moinho. Para o cálculo da massa de bolas necessária para moagem pode-se utilizar a Equação 2:

$$P_{bol} = V \cdot d_{bol} \cdot p_{AP} \cdot 0,60 \quad (2)$$

onde P_{bol} é a massa de bolas, em kg, V é o volume útil efetivo do moinho, em litros, d_{bol} é o peso específico das bolas, em kg/l, e p_{AP} é a taxa de ocupação aparente das bolas (0,5 a 0,55).

2.2 Moagem em moinho agitador de esferas

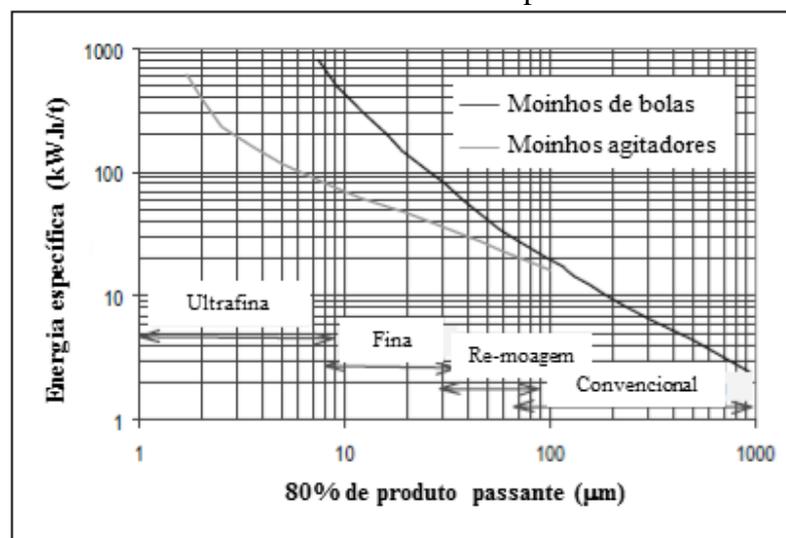
Os moinhos agitadores de esferas são os equipamentos preferidos para a produção de partículas finas ($< 30 \mu\text{m}$), ultrafinas ($\sim 1 \mu\text{m}$) e nanopartículas (WANG; FORSSBERG, 2007). Um moinho agitador de esferas consiste em um cilindro horizontal ou vertical que é carregado com esferas de moagem e uma suspensão contendo as partículas a serem moídas. A câmara de moagem é preenchida com cerca de 60-90% do volume com as esferas, as quais podem ser feitas de aço, vidro ou material cerâmico. Os tamanhos ou diâmetros de esferas podem variar tipicamente de 100 nm até 3 mm. Um rotor movimentado a suspensão e as esferas, provocando colisões e transferência de energia das esferas para as partículas, por compressão, impacto e atrito ou cisalhamento, causando a fragmentação das partículas. Os rotores normalmente são compostos por discos ou pinos (OHENOJA, 2014).

2.2.1 Características do processo

2.2.1.1 Classificação da moagem conforme intervalo de tamanho de partícula

A Figura 7 mostra a classificação ou tipos (estágios) de moagem conforme a faixa de tamanho de partícula desejado. Considerando a elevada dureza dos materiais cerâmicos, as propriedades das esferas de moagem tornam-se muito importantes (JOOST; SCHWEDES, 1996).

Figura 7 - Consumo de energia específica para diferentes estágios ou tipos de moagem, conforme tamanho final da partícula.

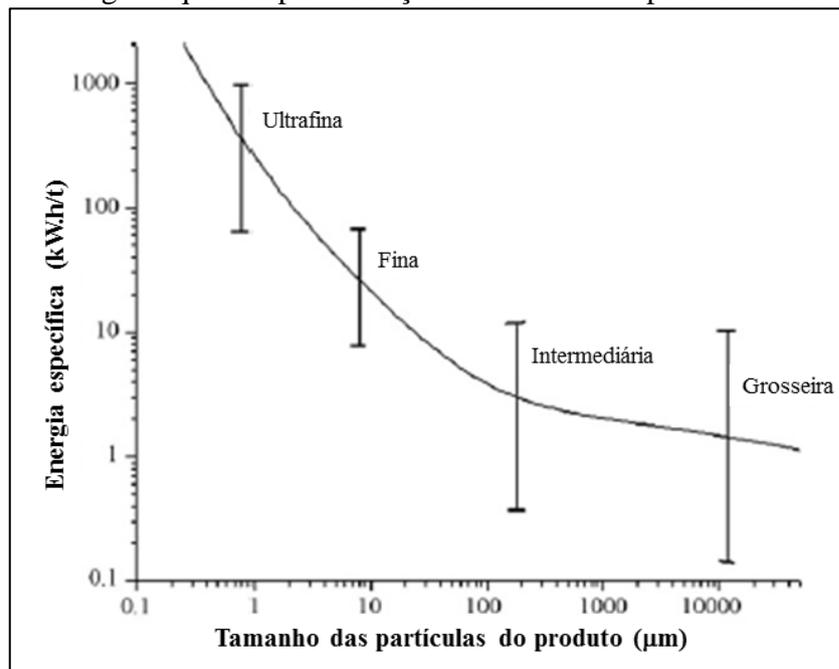


Fonte: adaptado de Jankovic, 2003.

Abordagens recentes para se obter uma redução mais efetiva no tamanho das partículas e economia de energia envolvem o desenvolvimento e a aplicação de novos moinhos, baseada em leitos de alta pressão ou diminutas esferas intensivamente agitadas. Os moinhos mais modernos vêm substituindo os convencionais moinhos de bolas na produção mecânica de partículas finas e ultrafinas. Além do desenvolvimento de novas máquinas, as esferas como meio de moagem desempenham um papel importante na moagem ultrafina de alta energia. O efeito do tamanho das esferas é significativo, sugerindo uma pré-moagem de partículas grosseiras usando esferas maiores, e a subsequente moagem de partículas finas usando esferas menores. Existe uma razão ótima entre o tamanho das esferas e o tamanho inicial/tamanho da partícula na alimentação, na produção de partículas ultrafinas. A utilização de surfactantes para processos de cominuição fina tornou-se um amplo campo para pesquisa. Essas técnicas assistidas promovem a melhora no desempenho e no alcance de níveis de consumo de energia menores durante a moagem (WANG; FORSSBERG, 2007).

A moagem é um processo pelo qual os materiais particulados são reduzidos a partir de partículas grosseiras até um pó fino requerido para processamento posterior ou como produto final. O consumo de energia aumenta à medida que as partículas diminuem. A Figura 8 mostra a demanda de energia específica para vários tamanhos de partícula requeridos. Para produzir partículas de 10 mm, somente 1 kW.h/t é requerido, enquanto que mais de 200 kW.h/t é necessário para obter partículas de 1 µm (WANG; FORSSBERG, 2007).

Figura 8 - Energia requerida para redução de tamanho de partícula na cominuição.



Fonte: adaptado de Wang, 2007.

Os moinhos moem um conjunto de partículas com uma certa distribuição de tamanho, onde as partículas maiores têm maior chance de ser capturadas e quebradas do que as partículas menores. Desta forma, as partículas menores requerem maior quantidade de colisões até a fratura. Partículas maiores têm mais falhas ou defeitos, que são saturados durante a quebra em fragmentos menores. Um número reduzido de defeitos reduz as chances de ruptura das partículas menores. Logo, um aumento de energia específica é necessário para aumentar o número de eventos de impacto, a fim de quebrar as menores partículas. Um moinho geralmente opera em apenas uma das faixas de redução de tamanho mostradas na Figura 8.

As esferas como meio de moagem desempenham um papel fundamental em moagem ultrafina. É possível aumentar a eficiência energética de moagem combinando-se adequadamente o tamanho da esfera ao tamanho do produto. A razão tamanho inicial do produto vs. tamanho da esfera influencia significativamente a moagem de dolomita e calcita (RIBEIRO; ABRANTES, 2001). Esferas menores que 0,8 mm têm dificuldades em moer partículas de 10 μm com baixa energia específica na entrada, pois os eventos de impacto para esferas pequenas são insuficientes para partículas grosseiras. Existe uma razão ótima esfera/tamanho inicial do produto em altas velocidades periféricas e a pré-moagem com esferas maiores pode ser conveniente na prática. Uma estratégia simples é utilizar esferas grandes para material grosseiro e esferas pequenas para material mais fino. Com uma carga de esferas (grau de enchimento em volume) mais alta, haverá muito mais esferas colidindo com as partículas e a eficiência tende a aumentar. Na moagem convencional em moinho de bolas, por tombamento, quanto mais pesada a bola, maior é a taxa de moagem. Entretanto, para o caso de moinhos agitadores de esferas, esferas pesadas demais podem ser ineficientes, uma vez que sua inércia não permite adquirir grandes velocidades, resultando, algumas vezes, em uma redução da energia de impacto e da taxa de moagem (WANG; FORSSBERG, 2007).

2.2.1.2 Principais parâmetros do processo

Baseado na redução do tamanho de partícula por fragmentação, em moinho agitador de esferas, de carbonato de cálcio, pode-se dizer que a velocidade circunferencial ou periférica (velocidade tangencial) do rotor v_t , bem como a densidade ρ_b e tamanho D_b (o índice 'b' refere-se a *beads*¹) das esferas de moagem (corpos moedores) afetam o consumo

¹ *beads* = esferas, em inglês

específico de energia, em kJ/kg, necessário para alcançar o tamanho final requerido (fineza) do produto. A influência desses três parâmetros operacionais no resultado da moagem pode ser descrita pela “*stress energy*”, SE_b , das esferas, conforme Equação 3:

$$SE_b = D_b^3 \cdot \rho_b \cdot v_t^2 \quad (3)$$

Assim, a energia específica e a “*stress energy*” são as principais variáveis do processo. Para uma energia específica fixa, existe uma “*stress energy*” ótima, para a qual o menor tamanho de partícula é alcançado (KWADE; BLECHER; SCHWEDES, 1996; MENDE et al., 2004).

Uma vez escolhido o material adequado das esferas, geralmente o tamanho desses corpos moedores e a velocidade de rotação passam a ser os parâmetros operacionais mais importantes que afetam o resultado da moagem (tamanho final da partícula) (OHENOJA, 2014).

Considerando o movimento das esferas no moinho agitador, três são os mecanismos de colisão e transferência de energia (KWADE, 1999):

- 1) partículas do produto são pressionadas entre a parede da câmara de moagem e as esferas que são aceleradas radialmente (em direção à parede);
- 2) partículas do produto são pressionadas na parede da câmara de moagem devido à força centrífuga;
- 3) partículas do produto que se movem na direção tangencial em alta velocidade e colidem com esferas em baixa velocidade, sendo este último o principal mecanismo de fratura e fragmentação das partículas.

Os gradientes de velocidade na direção tangencial são maiores próximo aos pinos ou discos do rotor, sendo essa a região de interesse (zona de alta densidade de energia) quando deseja-se obter partículas menores que 10 μm . A quantidade de partículas capturadas entre duas esferas depende do tamanho das esferas e das partículas, bem como da concentração de sólidos da suspensão. Partículas menores que 1 μm com altas concentrações de sólidos tendem a ser capturadas em leitos.

Além da densidade dos corpos de moagem (esferas), outro parâmetro importante é a dureza das esferas, que influencia no desgaste dos corpos moedores que, por sua vez, influencia no consumo de energia específica. A energia utilizada na moagem pode estar sendo usada não só para reduzir as partículas de produto como também pode se dissipar nos fragmentos resultantes do desgaste das esferas. O desgaste das esferas depende da

microestrutura e da dureza das mesmas, bem como da dureza e forma das partículas do produto a ser moído (BECKER; SCHWEDES, 1999).

Outro parâmetro que pode interferir na energia específica requerida é o módulo de *Young* ou módulo de elasticidade das esferas e das partículas do produto. A energia cinética das esferas é transferida para as partículas durante cada colisão. Para materiais particulados com alto módulo de *Young*, como a alumina, por exemplo, a energia transferida depende fortemente do módulo de elasticidade das esferas de moagem. Assim sendo, a “*stress energy*”, SE_b , das esferas (Equação 3) não é suficiente para melhor descrever a relação entre energia específica e menor tamanho de partícula (fineza). Faz-se necessária uma correção por um fator que envolve os módulos de elasticidade dos materiais da esfera e do produto, como mostrado na Equação 4:

$$SE_p = SE_b \cdot \left(1 + \frac{Y_p}{Y_b} \right)^{-1} \quad (4)$$

onde SE_p é a “*stress energy*” do produto (material particulado), ou “*stress energy*” corrigida, e Y_p , Y_b são os módulos de *Young* do produto e das esferas (*beads*), respectivamente (BECKER; KWADE; SCHWEDES, 2001).

Considerando ainda moagem a úmido, quanto maior é a densidade da suspensão, maior será a energia específica necessária para obter um tamanho de partícula desejado. Quando se aumenta a velocidade do rotor, aumenta-se também a taxa de moagem. A melhor eficiência é obtida quando a “*stress energy*” é suficiente para romper as forças internas da partícula. Qualquer energia adicional será dissipada na forma de calor levando ao superaquecimento da suspensão e do moinho. O tamanho das esferas afeta fortemente o processo de moagem. Pode-se reduzir significativamente a energia específica selecionando-se adequadamente as esferas em relação ao tamanho final da partícula (fineza) requerido (FADHEL; FRANCES, 2001).

Dada a complexidade do sistema de moagem, faz-se necessária uma simplificação e agrupamento de variáveis. Até 2013, mais de 1600 teorias sobre cominuição (moagem) foram criadas (MUCSI, 2013). Existe um grande número de parâmetros que podem afetar o processo. De fato, aproximadamente 44 parâmetros já foram identificados, embora muitos deles são pouco significativos. Pode-se dizer que cerca de 10 parâmetros realmente são significativos (JANKOVIC, 2003). Os principais parâmetros abordados em trabalhos de moagem são a velocidade de moagem v_t , a densidade das esferas de moagem ρ_b , o diâmetro ou tamanho das esferas D_b , a energia específica E_m , o tamanho mediano de partícula d_{50} , a

fração ou concentração de sólidos em massa C_m , a dureza das partículas e das esferas, o módulo de elasticidade ou módulo de *Young* (das esferas e das partículas), a potência elétrica e o tempo de moagem. Fixar alguns parâmetros e variar outros é uma estratégia bastante utilizada para analisar o processo de moagem.

2.2.1.3 Transferência de energia e perdas

Em um moinho agitador de esferas existem 2 (duas) zonas de alta densidade de energia (KWADE; BLECHER; SCHWEDES, 1996): **Zona 1**, a qual localiza-se próxima aos discos ou pinos do rotor. Nesta zona, as esferas são aceleradas em direção à parede e a energia cinética é transferida na colisão entre duas esferas e uma ou mais partículas entre essas duas esferas; **Zona 2**, que localiza-se próxima à parede da câmara, onde prevalece a força centrífuga. A energia cinética das esferas é convertida em energia de pressão de contato (compressão nas partículas). Os estudos mostram que 90% da energia concentra-se nas Zonas 1 e 2 (KWADE; BLECHER; SCHWEDES, 1996). No caso de partículas primárias (não aglomerados), que é o caso quando se tem suspensões estáveis, as forças de cisalhamento são desprezíveis.

A quantificação da energia consumida é feita por meio da energia específica E_m , que é definida na Equação 5 (equação genérica) como:

$$E_m = \frac{\int_0^t (P(\tau) - P_0) d\tau}{m_p + (1/2)\Delta m_{GM}} \quad (5)$$

onde P é a potência ativa, em W, t ou τ é o tempo de moagem, em s, P_0 é a potência sem carga (*no-load power*), em W, m_p é a massa de produto introduzida no moinho, em kg (massa do material particulado), Δm_{GM} é a massa de fragmentos/desgaste das esferas, em kg, e a energia específica E_m é dada em kJ/kg. A integral ou somatório da energia (numerador da Equação 5), em kW.h, normalmente é fornecida pelo *software* supervisor do equipamento moinho agitador de esferas. Considerando-se desgaste de esferas Δm_{GM} igual a zero, os valores da energia específica E_m podem ser obtidos a partir da Equação 6 (equação simplificada).

$$E_m = \frac{P \cdot \Delta t}{m_p} \quad (6)$$

onde Δt é o tempo de moagem de cada intervalo ou etapa de moagem.

Aumentando-se a entrada de energia específica E_m , o tamanho médio das partículas vai diminuindo. Lembrando que E_m varia com o tempo, além de variar com a potência. Inicialmente, trabalha-se com rotação fixa, mantendo-se fixos P e m_p , E_m varia apenas com o tempo. Em função do *setup* dos equipamentos, a cada hora é coletada uma amostra de material moído, para medição da distribuição de tamanho de partícula em equipamento eletroacústico. O valor da mediana do tamanho de partícula x_{50} ou d_{50} (50% da distribuição cumulativa) é o valor normalmente utilizado para representar o tamanho da partícula. A fim de encontrar a função/modelo que melhor representa o fenômeno, obtém-se a Equação 7 (equação teórica), a partir da “Lei geral da moagem” :

$$E_m = \frac{C}{n-1} \cdot \left(\frac{1}{x_{final}^{n-1}} - \frac{1}{x_{inicial}^{n-1}} \right) \quad (7)$$

onde C e n ($n \neq 1$) são coeficientes, e x é o tamanho da partícula. Se $x_{inicial} \gg x_{final}$, obtém-se a Equação 8 (KWADE; BLECHER; SCHWEDES, 1996):

$$x_{final} = C' \cdot E_m^{\left(\frac{1}{n-1}\right)} \quad (8)$$

A partir da Equação 8, conclui-se que a função que melhor representa o fenômeno seria a função tipo potência, a qual pode ainda ser convenientemente linearizada ou plotada em gráficos Log x Log.

O produto do número de eventos de impacto (*stress number*) pela “*stress intensity*” ou “*stress energy*” é proporcional à energia específica. O fator de proporcionalidade v_E é o fator de transferência de energia característico do moinho (Equação 9), o qual descreve a percentagem de energia que é usada para quebrar as partículas (KWADE, 2003).

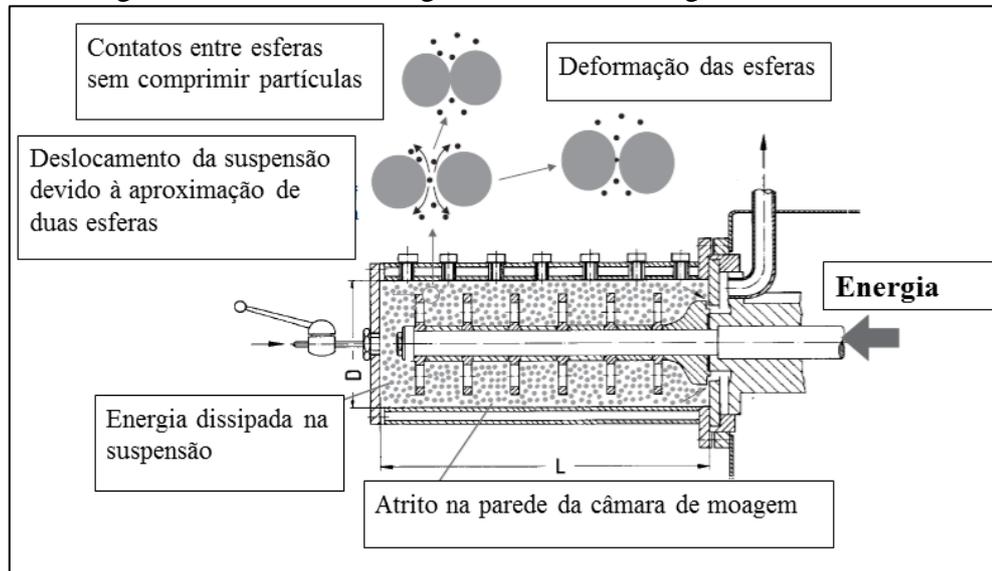
$$SF_M \cdot SE = P_p = v_E \cdot P_M \quad (9)$$

onde SF_M é a frequência de impactos do moinho, SE é a “*stress energy*” média, P_p é a potência transferida para as partículas do produto, P_M é a potência total fornecida (*input*).

Somente uma pequena parcela da energia fornecida dentro da câmara de moagem de um moinho agitador de esferas é efetivamente utilizada para a cominuição das partículas. Parte da energia é dissipada na suspensão que contém as partículas, nas colisões não efetivas

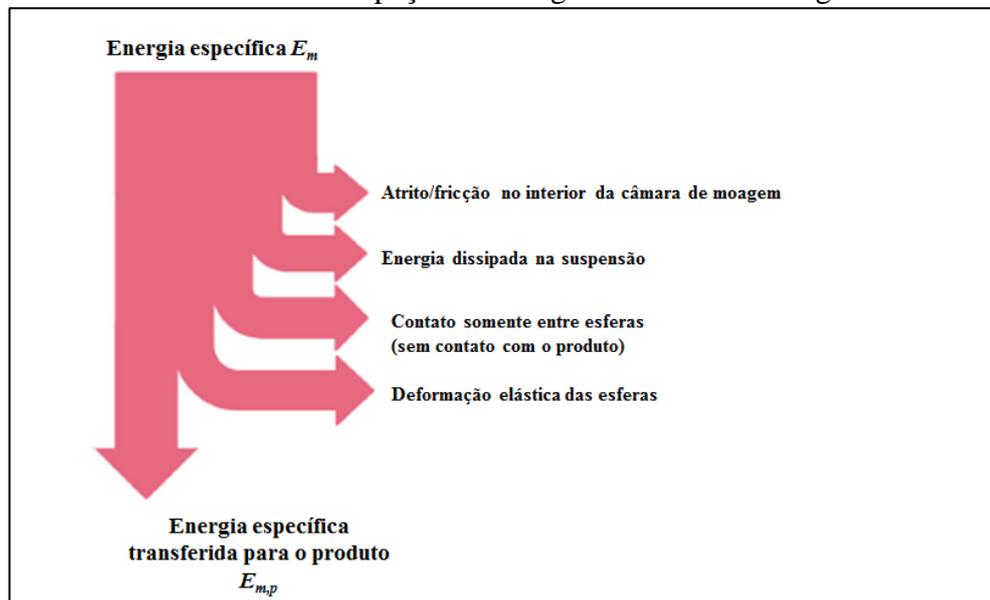
das esferas e nas paredes da câmara na forma de calor devido à fricção/atrito (KWADE, 2003). A Figura 9 e a Figura 10 mostram a entrada de energia e as perdas.

Figura 9 - Perdas de energia em um moinho agitador de esferas.



Fonte: adaptado de Kwade, 2003.

Figura 10 - Mecanismos de dissipação de energia em um moinho agitador de esferas.



Fonte: adaptado de Breitung-Faes, 2017.

A interação entre as variáveis do processo é muito forte, fazendo com que o efeito único de uma variável não possa ser generalizado. O processo de moagem fina é controlado pela “*stress energy*”, um termo que combina o efeito das esferas e a velocidade do rotor. A “*stress energy*” reflete a energia envolvida nos eventos de ruptura das partículas. Se a energia é pequena, vários eventos de colisão são requeridos para quebrar a partícula, ou seja, tem-se

uma redução na taxa de moagem. Se a energia for maior do que a requerida, haverá desperdício, dissipação e calor. Conclui-se que o método da *'stress energy'* deve ser utilizado para análise do processo de moagem de alta energia em moinho agitador de esferas, para fins de otimização da energia e do tamanho (mínimo) de partícula (JANKOVIC, 2003).

O número de eventos de impacto depende do tamanho inicial da partícula, ou seja, quantas colisões são necessárias para quebrar uma partícula inicial em frações cada vez menores até atingir o tamanho final desejado. O número de colisões necessárias é uma característica do produto moído. O número de colisões é proporcional à quantidade e frequência de contatos com as esferas, bem como à probabilidade dos contatos levarem à quebra da partícula. A frequência de contatos é definida como a velocidade de rotação corrigida por um fator de eficiência, o qual depende da eficiência que o rotor transfere sua energia para as esferas de moagem. Essa eficiência depende do projeto do moinho e do tipo de rotor (HENNART et al., 2012).

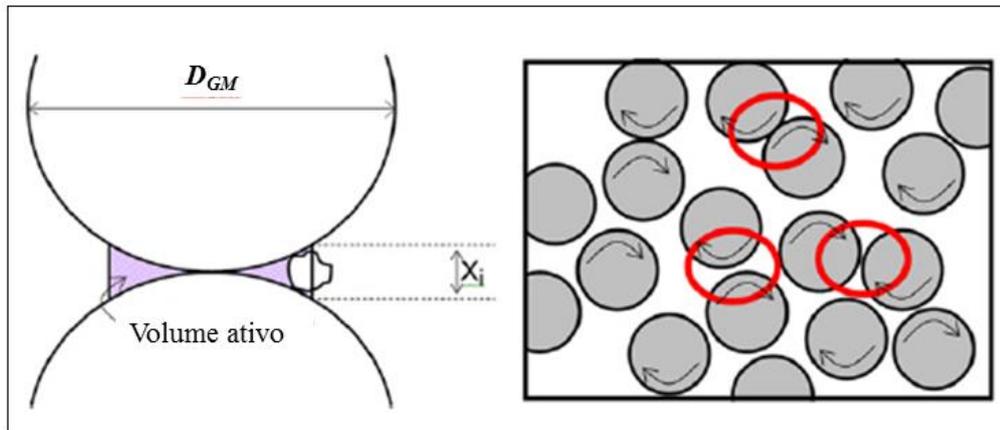
As esferas de moagem em movimento geram dois tipos de impacto (HENNART et al., 2012) :

- Impactos frontais de duas esferas (Figura 11 esquerda);
- Tensões de cisalhamento geradas pelo rolamento e atrito entre as esferas (Figura 11 direita).

No caso do impacto frontal, a probabilidade de contato depende do volume ativo entre as esferas, o qual é função do tamanho da partícula do produto e do tamanho da esfera D_b ou D_{GM} (*Grinding Media Diameter*), conforme Figura 11 esquerda. Os impactos frontais são os que transferem maior energia de impacto no interior do moinho, sendo essa energia suficiente para quebrar qualquer partícula. As tensões de cisalhamento e o atrito possuem menor intensidade, quebrando apenas as partículas mais frágeis ou os aglomerados (HENNART et al., 2012).

Além da estrutura e do tamanho da partícula, a tensão de compressão representa a resistência à compressão do material e está relacionada com a quebra da partícula. O mecanismo de impacto e ruptura das partículas em um moinho agitador de esferas é dominado pelas tensões de compressão. Conseqüentemente, se as tensões de compressão causadas pelas esferas de moagem forem maiores do que a resistência à compressão do material do produto, a fratura deve ocorrer (BREITUNG-FAES; KWADE, 2013).

Figura 11 - Tipos de impacto entre esferas: esquerda – impactos frontais entre duas esferas capturando partículas de produto; direita – movimentos de translação e rotação, os quais geram tensões de cisalhamento entre esferas e partículas.



Fonte: adaptado de Hennart, 2012.

2.2.1.4 Relação entre diâmetro de esfera e tamanho de partícula

Além das variáveis ou parâmetros velocidade do rotor, tamanho e densidade das esferas, percentual de sólidos na suspensão, e grau de enchimento de esferas na câmara de moagem, o tamanho inicial e final das partículas do produto, também afetam a eficiência do processo de moagem. Além disso, há grande interesse de pesquisadores e fabricantes na relação ou razão tamanho de esferas vs. tamanho de partícula do produto (JANKOVIC, 2003). Alguns autores sugerem uma relação de 200 vezes (MCLAUGHLIN, 1999) enquanto que fabricantes sugerem 1000 vezes o tamanho final ou 20 vezes o tamanho d_{97} inicial (maior tamanho da partícula na distribuição inicial).

É sugerido (MUCSI, 2013) que a razão diâmetro esfera/tamanho inicial de partícula esteja preferencialmente no intervalo entre 20 e 30, para uma redução de tamanho eficiente. A correta seleção dos parâmetros do material investigado referente ao seu tamanho final é de grande importância. Se o efeito da moagem é estudado com base no tamanho mediano de partícula x_{50} existe uma diferença relativa nos resultados obtidos para a energia específica, quando ocorre variação na forma da partícula. Por outro lado, quando a área superficial específica da partícula é investigada, as diferenças são mais suaves. É sugerida a utilização da área superficial específica como parâmetro característico, o qual representaria melhor a fineza do produto do que o tamanho mediano de partícula x_{50} (MUCSI, 2013).

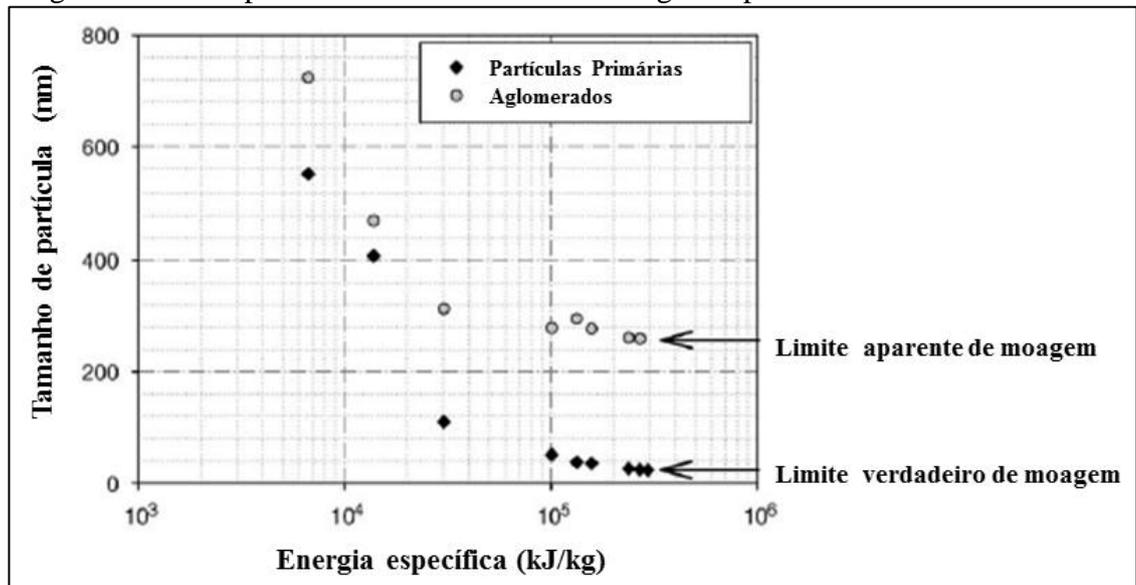
2.2.1.5 Limites de moagem

O processo de redução do tamanho de partícula por fragmentação, em moinho agitador de esferas, é determinado principalmente pelo número de eventos de impacto (*stress events*) ou colisões, e pela intensidade de energia atuando em cada um destes eventos. Para uma certa “*stress energy*”, existe uma certa relação entre a fineza do produto e o número de eventos. O efeito da “*stress energy*” e da energia específica sobre a fineza é determinado pela característica de fratura do material. Referente à característica de fratura, destacam-se dois grupos principais: desaglomeração e moagem dos cristais (KWADE; SCHWEDES, 2002).

A quebra dos agregados ou aglomerados é denominada dispersão ou desaglomeração, em vez de moagem. A “*stress intensity*” requerida para fragmentação de agregados ou aglomerados é menor do que aquela necessária para quebrar partículas primárias (MÜLLER et al., 2004). As partículas primárias são formadas por ligações fortes e incluem rochas que passaram por processos de britagem e pré-moagem, por exemplo, e a fratura dessas partículas primárias é chamada de moagem verdadeira (*true grinding*) (OHENOJA, 2014).

A cominuição em moinhos de alta energia possibilita a produção de partículas ultrafinas na faixa nanométrica. Os resultados da moagem são determinados essencialmente por dois mecanismos contrários: quebra de partículas e aglomeração dos fragmentos recém criados. Este fenômeno de competição geralmente leva a um tamanho de partícula de equilíbrio para cada nível de energia específica (kJ/kg produto). O grau de aglomeração e o tamanho final das partículas podem ser controlados pela adição de agentes estabilizadores. Para a alumina, por exemplo, pode ser utilizado o ácido nítrico, para óxido de titânio ou carbonato de cálcio pode-se usar poliacrilato de sódio, para a sílica pode-se usar o hidróxido de sódio ou nitrato de potássio. A aglomeração de partículas é o principal mecanismo que influencia no limite aparente de moagem. O limite aparente de moagem é o limite estabelecido pelo grau de estabilidade da suspensão. O limite de moagem das partículas primárias, também chamado de “*true grinding limit*” (limite de moagem verdadeiro) está associado à rede cristalina do material e pode ser caracterizado pela medição do tamanho do cristalito por difração de raios X (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009). O limite de moagem das partículas primárias é o mínimo valor de partícula obtível sob determinadas condições durante um longo tempo de moagem. Pode-se dizer que esse limite final é alcançado, quando a energia fornecida é insuficiente para quebrar a partícula. Na Figura 12 são mostrados esses dois limites de moagem (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

Figura 12 - Comparativo entre os limites de moagem: aparente e verdadeiro.



Fonte: adaptado de Knieke, 2009.

Os parâmetros operacionais de um moinho agitador de esferas e as propriedades da suspensão como grau de estabilidade, concentração de sólidos e viscosidade podem limitar a fineza do material particulado obtido. Os limites que dependem da estabilidade da suspensão são chamados de limites aparentes de moagem. Os limites que dependem dos parâmetros operacionais são chamados de limites de moagem de processo, e os limites que dependem da viscosidade são os limites de moagem de amortecimento viscoso (*viscous dampening-related grinding limit*) (KNIEKE et al., 2010; KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

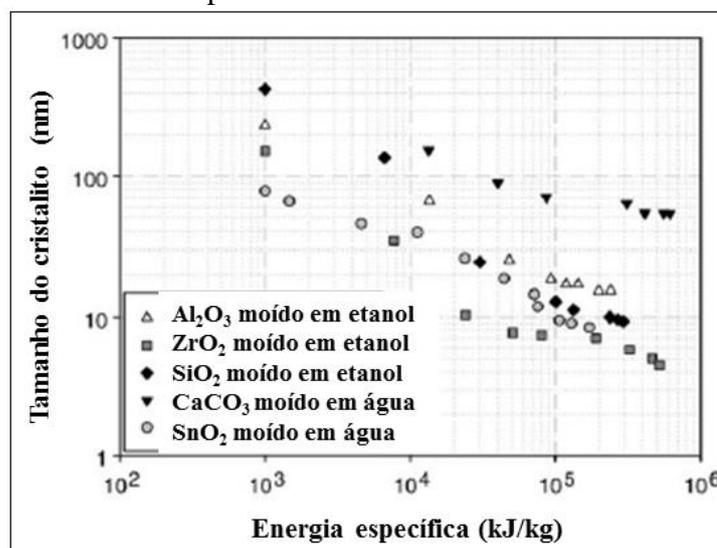
Durante o processo de moagem, são geradas imperfeições na rede (defeitos), as quais favorecem a absorção de parte da energia transferida pelas esferas de moagem. O limite de moagem das partículas primárias é alcançado quando os cristalitos ficam tão pequenos que ocorre a ausência de defeitos. A energia total disponível neste tamanho de cristalito crítico é insuficiente e não poderia ser aumentada nem mesmo num moinho de alta energia. Os moinhos de alta energia foram desenvolvidos para moer partículas finas e ultrafinas, transferindo cerca de mil vezes, ou mais energia do que se transfere num moinho de bolas, e, em vez de operar em baixa rotação, usando a energia da gravidade, utilizam a energia cinética transferida pelo rotor em altíssima rotação. São equipamentos fechados, com câmaras fixas, operando com pressão maior do que a pressão atmosférica (AZEVEDO, 2004). Nos moinhos de alta energia, uma enorme quantidade de esferas de pequeno tamanho, combinada com elevadas velocidades, proporciona mais colisões, impactos mais intensos e maior efeito de fricção ou atrito, gerando maiores tensões nas partículas (AZEVEDO, 2004).

A geração de defeitos torna possível, então, a nanomoagem, porém existe um limite de tamanho. A dinâmica de ruptura de partículas e o limite verdadeiro de moagem dependem das propriedades do material bem como dos parâmetros do processo que influenciam a *stress energy*. Um limite aparente de 100 nm foi obtido para partículas de quartzo cristalino Mikrosil LS500, com tamanho inicial x_{50} de 5 a 14 μm , C_m de 0,20, em água, processado em moinho agitador de esferas, com esferas de zircônia de diâmetro 400-630 μm , na velocidade de 8 m/s, após 10 horas. O experimento foi mantido por até 24 horas, sem alteração significativa no tamanho das partículas. Não foi utilizado nenhum aditivo como estabilizador (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009). Para a obtenção de cristalitos de 10 nm, foi utilizado, como meio líquido, o etanol (Figura 13) (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

Para materiais dúcteis com baixo módulo de *Young* na faixa de tamanho considerada, na qual os cristais têm menos defeitos, como a calcita, pode-se alcançar depois de 50 h de moagem um tamanho de cristalito de 55 nm. Já para materiais frágeis como a zircônia, o cristalito pode ter aproximadamente 5 nm.

A Figura 13 mostra o tamanho dos cristalitos de cinco diferentes materiais à medida que o fornecimento de energia e a moagem vão avançando. Os limites de moagem das partículas primárias não são absolutos, pois dependem do material, do processo e do tipo de moinho. Sob diferentes condições de moagem, serão alcançados diferentes valores para os limites de moagem. Uma mudança de velocidade de rotação, por exemplo, promove diferentes tensões e taxas de cisalhamento, bem como outra *stress energy* (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

Figura 13 - Desenvolvimento do tamanho do cristalito vs. energia específica para diferentes materiais.



Fonte: adaptado de Knieke, 2009.

Materiais policristalinos são feitos de estruturas cristalinas primárias geralmente chamadas de grãos ou cristalitos. Uma vez que os cristalitos são tão resistentes que não podem ser quebrados, seu tamanho pode ser definido como o mínimo possível ou tamanho de partícula derradeiro. A moagem de alta energia é então limitada ao tamanho de partícula derradeiro obtido em um estado de equilíbrio entre o mecanismo de moagem e a aglomeração. Pode-se, então, considerar o próprio tamanho do cristalito como sendo o tamanho mínimo de partícula absoluto possível (HENNART et al., 2012).

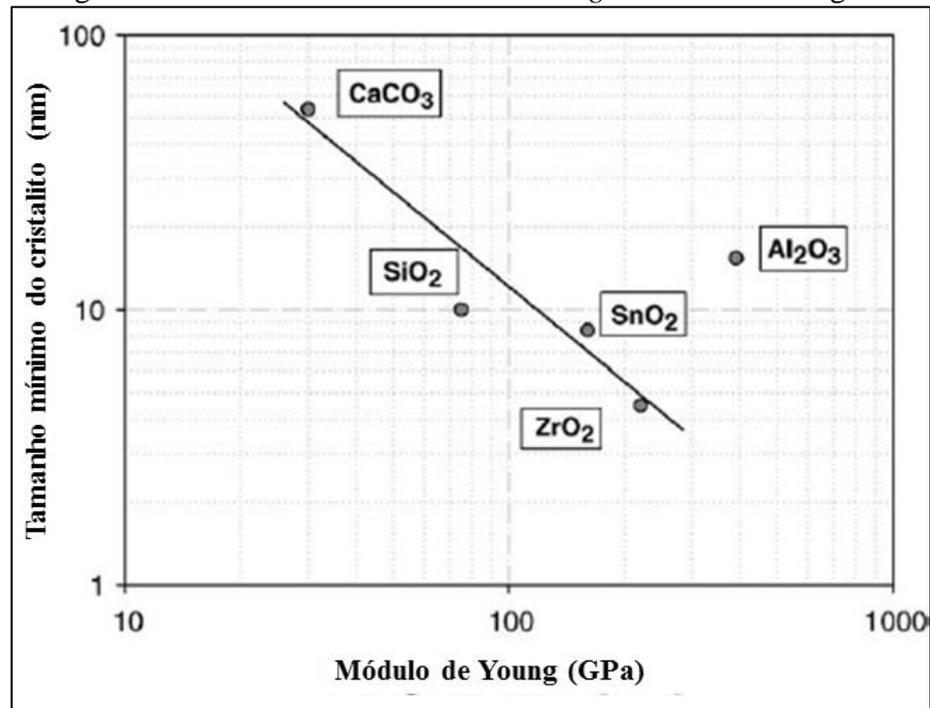
Fica difícil estabelecer uma correlação direta dos tamanhos mínimos de cristalitos com as propriedades dos materiais, por causa da superposição dos parâmetros do processo e do material. Para ilustrar esta situação, os tamanhos mínimos de cristalito são mostrados para diferentes materiais em relação ao módulo de elasticidade (módulo de *Young*), na Figura 14. O módulo de elasticidade é uma medida da resistência do material à deformação elástica. Se o módulo de *Young* é pequeno, o material consome parte da energia para se deformar e sobra pouca energia para sua ruptura. Isto pode ser uma explicação para o maior limite de moagem do carbonato de cálcio, em comparação com zircônia ou óxido de estanho (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

Becker; Kwade; Schwedes (2001) observaram que a fração de energia que pode ser transferida das esferas para as partículas do produto durante os eventos de impacto depende da razão entre os módulos de elasticidade das partículas do produto e das esferas.

Tanto as esferas como as partículas estão sujeitas a deformações. No caso da alumina, *corundum*, comparada com carbonato de cálcio, ambos moídos com esferas² de zircônia estabilizada com 5%, em massa, de ítria, a energia transferida para as partículas de alumina chega a ser mais do que 50% menor. Logo, a energia específica total pode ser insuficiente para alcançar tamanhos de partícula menores, sendo obtido um tamanho final de cristalito maior do que o esperado devido ao maior módulo de elasticidade da alumina (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

² TOSOH, Japão

Figura 14 - Influência do módulo de *Young* no limite de moagem.



Fonte: adaptado de Knieke, 2009.

Para correlacionar as propriedades dos materiais com o limite de moagem e a dinâmica de ruptura, é necessária uma separação dos parâmetros do processo em função dos parâmetros do material. Além disso, o módulo de *Young* provavelmente não é a única propriedade que influencia o comportamento de quebra das partículas. Tal comportamento pode depender também da razão entre a dureza e a resistência à fratura (KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

Nanopartículas podem ser produzidas por moagem via úmida em moinhos agitadores de esferas. Nas menores faixas nanométricas um limite de moagem das partículas primárias existe (limite verdadeiro), para o qual a energia transferida pelas esferas não é suficiente para induzir a quebra das partículas, mesmo após inúmeras colisões e eventos de impacto de alta energia. O acúmulo de defeitos possibilita a quebra de nanopartículas por um mecanismo de fratura por fadiga, e a ausência de defeitos nos cristalitos menores determina o limite de moagem derradeiro. O limite de moagem é também influenciado pelos parâmetros do processo. Em altas concentrações de sólidos e/ou partículas muito pequenas, um aumento na viscosidade da suspensão ocorre, causando o amortecimento do movimento das esferas, ou seja, a redução da energia transferida. Desta forma, o comportamento reológico pode limitar o processo de moagem, e faz-se presente um limite de moagem em função do amortecimento viscoso (KNIEKE et al., 2010).

Na Figura 15, é mostrado um fluxograma global esquemático dos fatores que influenciam os resultados da moagem e suas interações e efeitos entre eles. Além da fratura de partículas e da estabilidade da suspensão, o desempenho de moagem depende da reologia da suspensão. Em altas viscosidades, causadas por altas concentrações de sólidos ou fortes interações de atração interpartículas, a velocidade das esferas de moagem é amortecida, resultando em uma eficiência de moagem reduzida. Assim sendo, a energia transferida pelas esferas não é suficiente para quebrar partículas e o limite de moagem de amortecimento viscoso é atingido, ou seja, a energia cinética das esferas é completamente dissipada pelo amortecimento viscoso, e não sobra energia para a quebra das partículas capturadas. Esse limite torna-se relevante especialmente em moagens ultrafinas, onde as forças de atração interpartículas afetam a reologia da suspensão (KNIEKE et al., 2010).

Figura 15 - Fatores que influenciam o resultado da moagem.

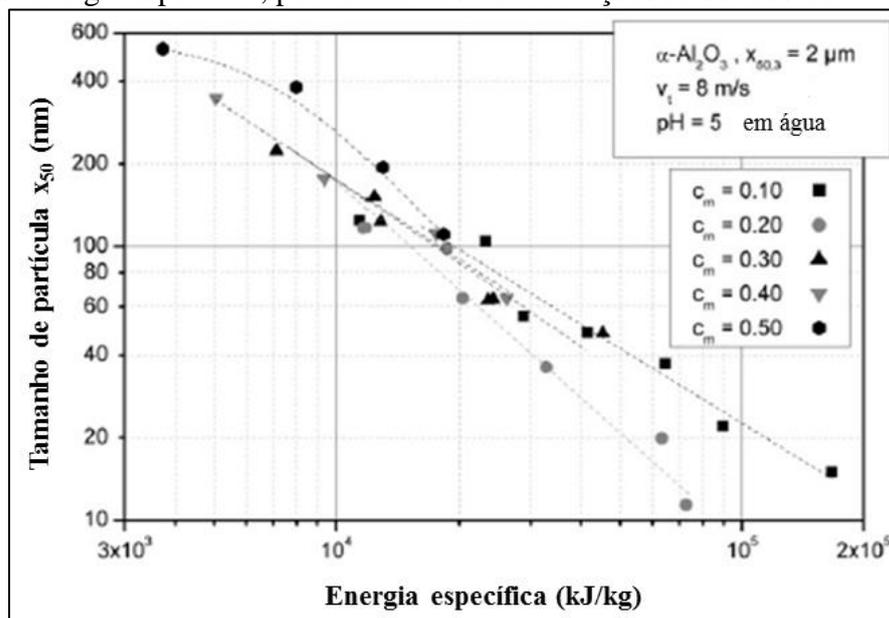


Fonte: adaptado de Knieke, 2010.

2.2.1.6 Influência da concentração de sólidos

Conforme é mostrado na Figura 15, a concentração de sólidos também influencia o resultado da moagem. A Figura 16 mostra o desenvolvimento da moagem para diferentes frações de sólidos.

Figura 16 - Influência da concentração de sólidos no resultado da moagem. Tamanho de partícula vs. energia específica, para diferentes concentrações de sólidos de alumina.



Fonte: adaptado de Knieke, 2010.

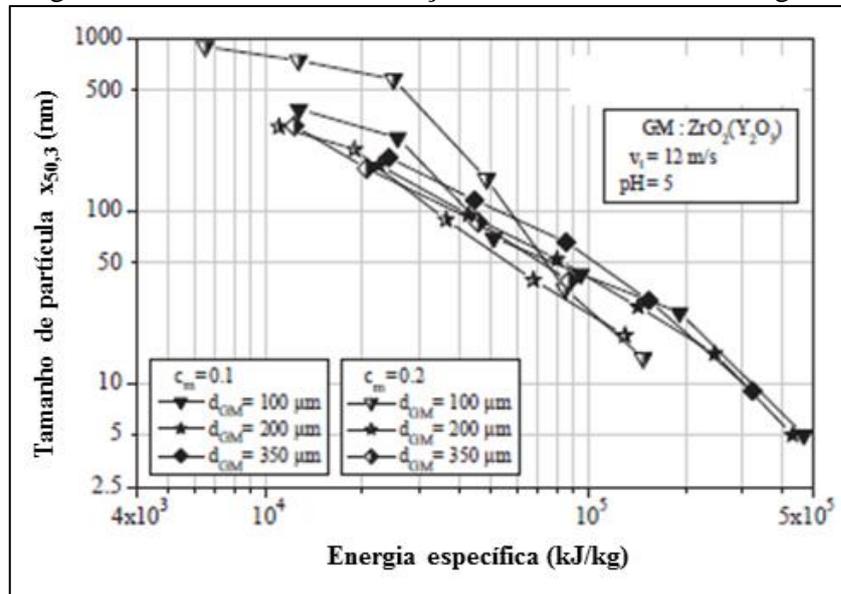
No caso da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), abaixo de 100 nm, a energia específica requerida, para uma mesma fineza do produto, é maior para concentrações de 10%, comparado a concentrações de 20% em massa. Isto pode ser explicado pela menor probabilidade, em baixas concentrações de sólidos, de captura e impacto de partículas entre duas esferas na região ativa de alta energia do moinho, porque está presente uma quantidade menor de partículas (KNIEKE et al., 2010).

Por outro lado, percentuais muito alto de sólidos (>20% na faixa nanométrica) afetam negativamente a eficiência de moagem devido ao aumento da viscosidade que, por sua vez, causa o amortecimento/redução da velocidade das esferas (KNIEKE et al., 2010).

Existe então uma influência da fração em massa utilizada nos resultados da moagem. Com o aumento do percentual de sólidos, são obtidas partículas mais finas para uma mesma energia específica, porque, com maior concentração de sólidos, maior quantidade de partículas são capturadas na zona ativa entre as esferas, aumentando a eficiência de moagem. Por outro lado, devido ao aumento da viscosidade, os testes com altas frações em massa de sólidos devem ser interrompidos precocemente, resultando em partículas maiores do que aquelas obtidas em experimentos com estabilidade controlada (MENDE et al., 2005).

Para um mesmo consumo de energia específica, vários experimentos em moagem via úmida mostram que um melhor resultado pode ser alcançado com maiores concentrações de sólidos (Figura 17).

Figura 17 - Efeito da concentração de sólidos durante moagem.



Fonte: adaptado de Mende, 2005.

A eficiência energética pode também ser melhorada, utilizando-se a maior concentração possível de sólidos, a qual depende do tamanho final de partícula desejado. No caso de partículas na faixa micrométrica, podem ser usados percentuais de até 75% em massa de sólidos (HE; WANG; FORSSBERG, 2006), enquanto que frações de sólidos de somente 5 até 20%, em massa, são tipicamente usadas na faixa nanométrica, uma vez que uma redução no tamanho de partícula leva a um enorme aumento na quantidade de partículas. A moagem de uma única partícula esférica de 1 mm gera um trilhão (1.10^{12}) de fragmentos esféricos de 100 nm, conforme Anexo A - Tabela 1 (KWADE; SCHWEDES, 2007).

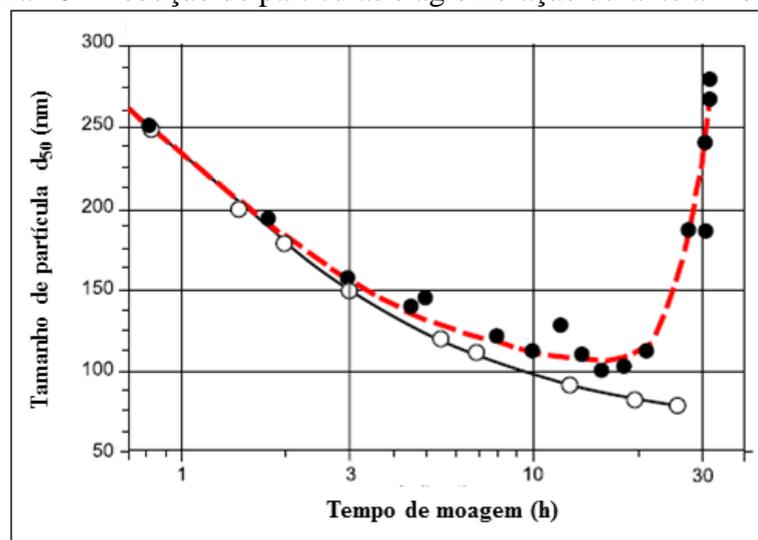
2.2.1.7 Estabilização das suspensões

À medida que o processo de moagem evolui, o principal efeito da redução do tamanho de partícula é o aumento de sua área superficial específica. O aumento na superfície livre implica em um aumento na quantidade relativa de átomos na superfície da partícula, os quais estão com sua distribuição eletrônica não satisfeita. Como consequência, tais partículas se tornam cada vez mais reativas superficialmente. A adsorção de íons e outras espécies presentes no meio líquido é uma das reações superficiais que ocorrem a fim de compensar a presença de cargas livres. Por isso, ocorrem alterações no pH e na condutividade elétrica do sistema, bem como nos valores de potencial zeta.

Com o aumento da área superficial específica, a magnitude das forças e as interações superficiais também aumentam. Portanto, se não existir uma força repulsiva operando entre as partículas, elas tendem a formar aglomerados. Se este é o caso, parte do líquido disponível fica aprisionado dentro de tais aglomerados, aumentando a carga sólida efetiva, e isto resulta em um aumento da viscosidade da suspensão.

A dispersão de partículas em líquidos é um requisito fundamental para diversas aplicações incluindo pigmentos, revestimentos e como carga em polímeros. A dispersão é especialmente necessária quando o tamanho primário das partículas encontra-se na faixa nanométrica. A fim de superar as forças de adesão, alta energia de impacto é requerida. Entretanto, uma grande mobilidade das partículas primárias pode levar à rápida aglomeração, a qual deve ser prevenida por uma adequada estabilização. O resultado da cominuição ou da dispersão é sempre determinado pelo equilíbrio entre dispersão e aglomeração (Figura 18). Uma alta “*stress intensity*” seria desejável do ponto de vista da eficiência de dispersão, todavia pode promover reaglomeração. A chave para entender os processos que ocorrem quando um sólido é disperso em um líquido é a tecnologia de medição do tamanho de partícula e o modo de preparação da amostra (MÜLLER et al., 2004).

Figura 18 - Redução de partículas e aglomeração durante a moagem.

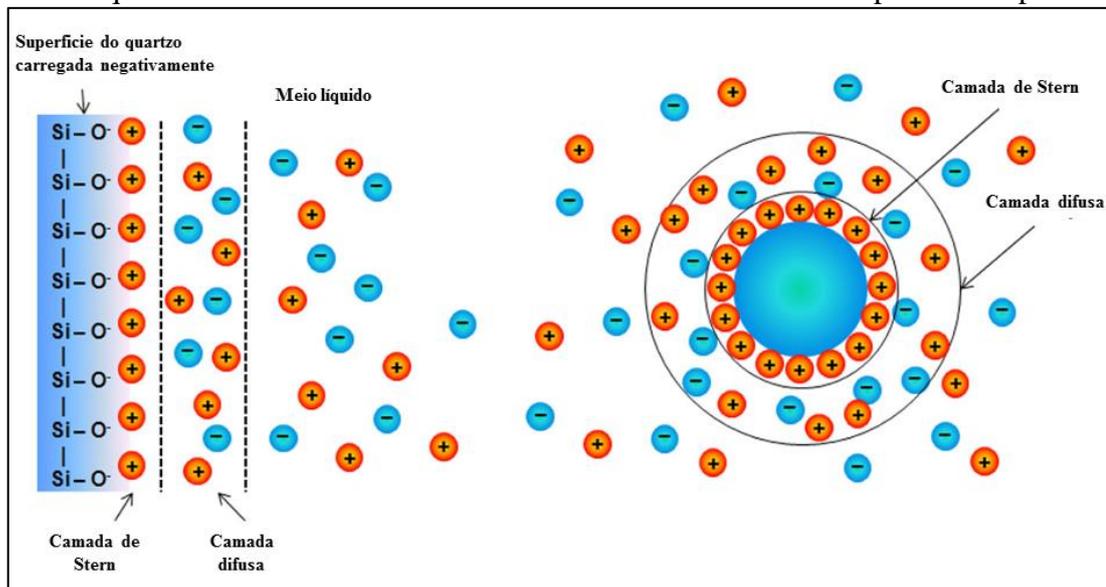


Fonte: adaptado de Müller, 2004.

A estabilização eletrostática é o mecanismo mais simples de se controlar em suspensões contendo óxidos minerais. O potencial de superfície das partículas inorgânicas dos óxidos minerais em suspensões aquosas depende do pH. Assim sendo, pode-se estabilizar a suspensão ajustando o pH, a fim de que as partículas fiquem com cargas de mesmo sinal. Desta forma, as forças entre partículas serão repulsivas e podem ser medidas por meio do

potencial zeta (ζ -potential), que vem a ser o potencial de uma dupla camada elétrica que se forma em torno da partícula (Figura 19). Quanto maior o valor absoluto do potencial zeta, maior é a repulsão eletrostática entre as partículas. Um potencial zeta de pelo menos ± 30 mV é requerido para obter-se uma suspensão estável. Quando o potencial zeta é zero (ponto isoeletrico ou *isoelectric point* – IEP), as partículas tendem a flocular. A viscosidade é maior no ponto isoeletrico e menor para valores de ζ distantes do IEP (OHENOJA, 2014).

Figura 19 - Dupla camada elétrica formada em torno da partícula: a camada difusa contém os íons no líquido e a camada de Stern contém os íons adsorvidos na superfície da partícula.



Fonte: adaptado de Lin, 2012.

A produção de partículas menores do que 100 nm requer a estabilização das suspensões devido ao aumento das forças interpartículas. O ajuste do pH (estabilização eletrostática) durante a moagem é uma das formas de estabilizar a suspensão, prevenindo-se a aglomeração, o aumento da viscosidade, da pressão e da temperatura no sistema. A influência da estabilização eletrostática no processo de moagem deve ser analisada a partir da medição das mais importantes propriedades eletroquímicas, como o potencial zeta e a condutividade elétrica. Moendo-se alumina sem estabilização eletrostática, a partir de 1 μm , as partículas tendem a aglomerar-se em torno de 0,5-0,7 μm , a viscosidade e a pressão aumentam, e o processo de cominuição não avança, devido ao fenômeno da reaglomeração. Para o caso de suspensões de alumina de alta pureza tipo alumina fundida (Al_2O_3) 99,61%, com densidade de 3930 kg/m^3 , tamanho inicial x_{50} de 34 μm (medido por difração a laser) e $\text{pH}_{\text{IEP}} = 9$, é possível obter-se partículas menores que 50 nm ajustando-se o pH para pH 5. Durante a moagem, com a adição de íons específicos, evita-se também a formação de depósitos nas

tubulações de transferência durante a moagem (MENDE et al., 2003). Portanto, é possível produzir nanopartículas de alumina por meio de um ajuste apropriado das propriedades da suspensão e dos parâmetros de moagem (STENGER et al., 2005).

O ajuste do pH permite obter-se alta estabilidade eletrostática da suspensão. A estabilidade da suspensão determina indiretamente o tamanho final das partículas e o equilíbrio entre os estados de moagem, aglomeração e desaglomeração. Suspensões estáveis combinadas com a utilização de corpos moedores adequados (pequenas esferas de moagem) permitem produzir partículas menores do que 10 nm. Acompanhando a redução de tamanho de partícula da alumina, ocorrem simultaneamente mudanças físico-químicas e formação de hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio é dissolvido em pH menor que pH 5, influenciando o processo de moagem (STENGER et al., 2005).

Para o ajuste dos valores de pH, normalmente usa-se os eletrólitos ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). Estes eletrólitos são ajustados para as concentrações desejadas com água deionizada ou água milli-Q (os íons são removidos por radiação ultravioleta, tornando a condutividade dessa água menor que a condutividade da água deionizada por destilação simples). A fim de superar o problema da viscosidade, deve-se ajustar a reologia da suspensão, alterando as interações partícula-partícula. Para óxido de estanho SnO_2 , partículas de 10 nm são observadas em pH 11, onde ocorre o potencial zeta máximo de -50 mV (MENDE et al., 2005).

A estabilização eletrostática tornou possível a obtenção de partículas de alumina 99,8% menores que 10 nm, em suspensões aquosas. Os processos de moagem de alumina em moinhos agitadores de esferas foram melhorados com a utilização de corpos moedores do mesmo material (alumina 99,6% obtida pelo processo de sol-gel) e com estabilização eletrostática. Desta forma, tem-se uma redução de custos de até 80%, se comparado com os custos resultantes do desgaste de esferas de zircônia estabilizada com ítria considerando estabilização eletrostática da suspensão feita com ácido nítrico (BREITUNG-FAES; KWADÉ, 2008b). Quando se atinge partículas abaixo de 100 nm, começam a predominar altas forças de atração de superfície (forças de van der Waals) entre partículas. Essas forças levam à aglomeração das partículas durante a moagem, o que é improdutivo, por causa da dificuldade de quebrar os aglomerados. Assim sendo, é fundamental uma boa estabilização durante o processo. No caso da estabilização eletrostática, determinados íons são fornecidos à suspensão, e uma dupla camada elétrica é formada ao redor das partículas (Figura 19). Essas camadas repelem-se umas às outras e as forças repulsivas atuam no sentido contrário das forças de van der Waals. Em uma suspensão bem estabilizada, as forças repulsivas devem ser

maiores que as forças de atração. A vantagem deste tipo de estabilização é a rápida difusão dos íons e a ausência de contaminação do produto. Além disso, o processo é fácil de controlar, porque o potencial zeta pode ser medido, fornecendo diretamente o grau ou intensidade das forças repulsivas (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008b). Em pH 5 obtém-se altos valores de potencial zeta para suspensões de alumina na faixa nanométrica (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008b).

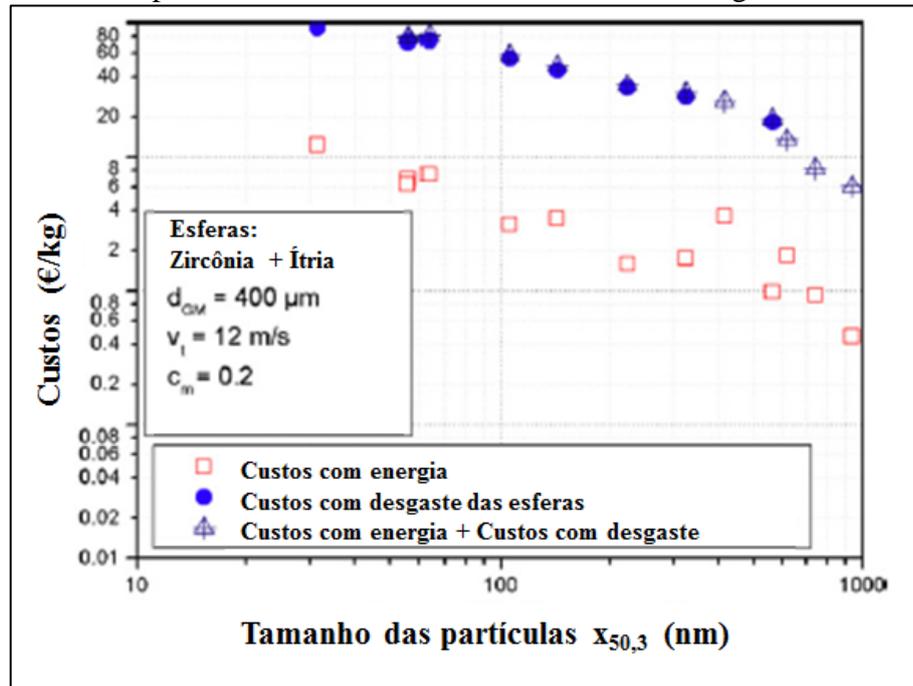
2.2.1.8 Desgaste das esferas e contaminação do produto

A produção de nanopartículas em moinhos agitadores de esferas implica em alto desgaste das esferas de moagem com conseqüente contaminação do produto, bem como alta demanda de energia e longos tempos de moagem. O preço de venda do produto deve ser maior do que os custos totais de produção. Assim sendo, é necessária a redução do consumo energético e do desgaste dos corpos moedores. Normalmente, a fim de medir o desgaste, é feita a pesagem das esferas antes e depois do processo de moagem. A utilização de esferas do mesmo material do produto é uma estratégia que leva à contaminação zero. Com o aumento na qualidade do produto, tem-se um aumento no seu preço de venda. Para partículas grosseiras deve-se usar esferas maiores devido à necessidade de mais energia para quebrar as partículas. Para pequenas partículas é melhor usar esferas menores. Quando utiliza-se esferas grandes para moer partículas pequenas, é perdida uma grande quantidade de energia, que é dissipada na forma de calor (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a).

Considerando experimentos realizados com esferas de zircônia estabilizada com ítria para moer alumina fundida 99,8%, os custos de desgaste são muito mais significativos do que os custos de energia (Figura 20) (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a).

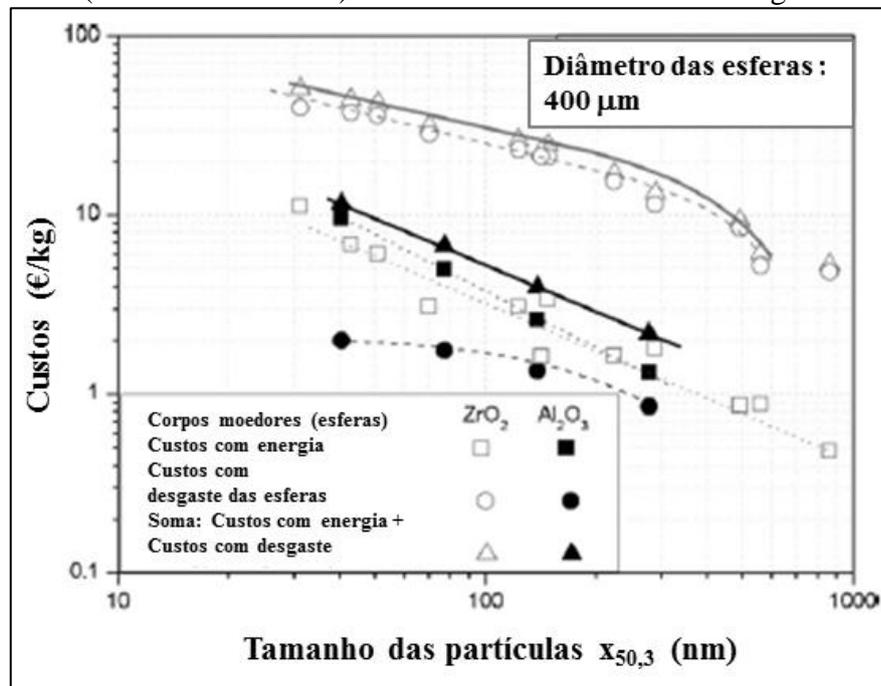
Quando utiliza-se esferas de alumina essa situação se inverte e os custos de energia passam a ser mais importantes, e investimentos em otimização energética passam a valer a pena (Figura 21) (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a).

Figura 20 - Comparativo dos custos de desgaste para esferas de zircônia vs. demanda de energia.



Fonte: adaptado de Kwade, 2008a.

Figura 21 - Comparativo dos custos com desgaste das esferas de dois diferentes materiais (zircônia e alumina) vs. custos com demanda de energia.

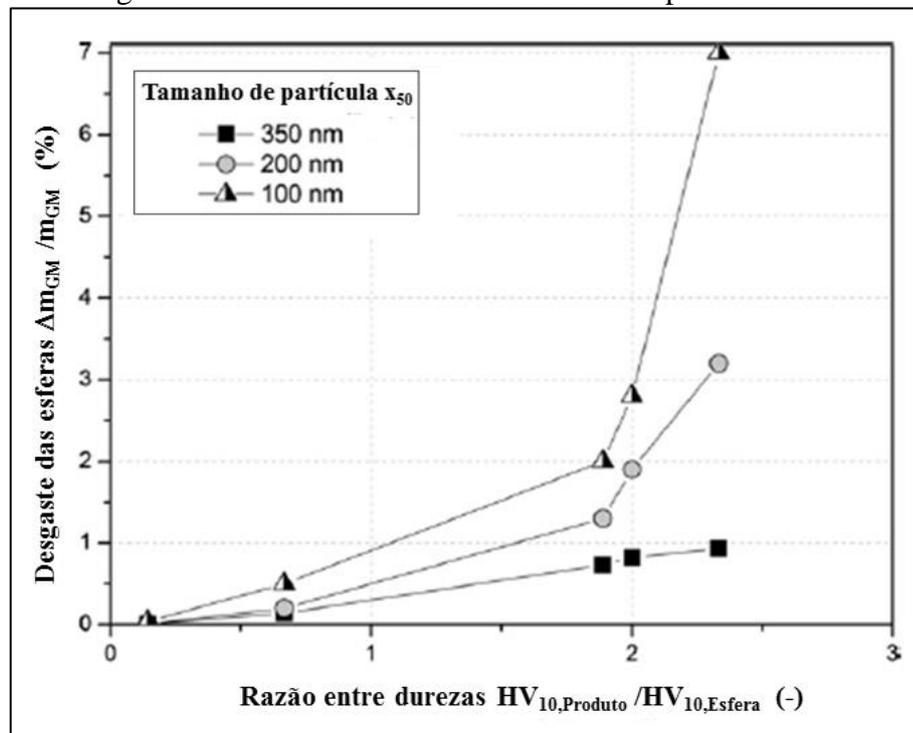


Fonte: adaptado de Kwade, 2008a.

O desgaste das esferas por abrasão fica definido a partir da razão dureza da esfera/dureza do produto. Por exemplo, a alumina e o carbeto de silício podem ser classificados como materiais de alto desgaste (provocam maior desgaste) por abrasão. Já a

dureza de partículas de sílica e de óxido de zinco é menor, e estes materiais ou produtos podem ser classificados como materiais de baixo desgaste por abrasão. Este comportamento é mostrado na Figura 22. Os valores de dureza Vickers de alguns materiais são mostrados no Anexo A - Tabela 2. Para razões de dureza abaixo de 1, o desgaste é bem menor do que para razões acima de 1, sendo este desgaste ainda mais acentuado quando o tamanho da partícula do produto diminui. Se a dureza da esfera é maior do que a dureza do produto, as partículas não conseguem penetrar na superfície da esfera e o desgaste é menor. Por outro lado, se a dureza da esfera é menor do que a dureza do produto, as partículas penetram na superfície da esfera, produzindo maior desgaste e contaminação (BREITUNG-FAES; KWADE, 2013).

Figura 22 - Desgaste das esferas vs. razão entre dureza do produto/dureza das esferas.



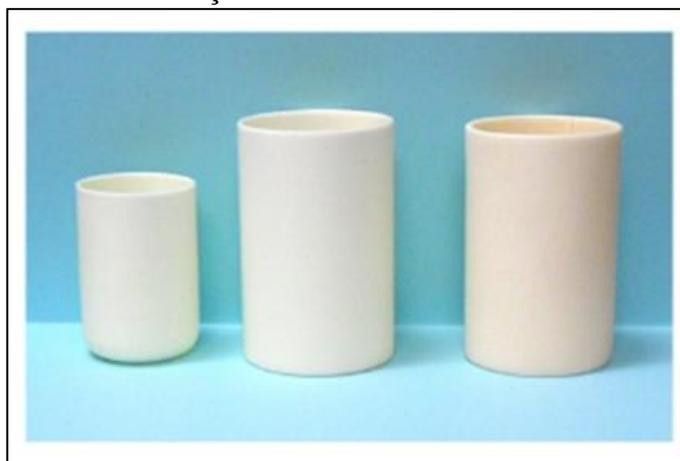
Fonte: adaptado de Breitung-Faes, 2013.

2.2.1.9 Influência do processo de moagem nas propriedades dos materiais e análise econômica

Um dos primeiros campos onde houve melhora de processo e obtenção de produtos mais avançados foi o das cerâmicas técnicas. Existe uma demanda por avanços na tecnologia de processamento cerâmico para gerar novos produtos e manter competitividade nos produtos já consolidados. O processamento em moinhos de alta energia permite a produção de partículas submicrométricas que facilitam as etapas de conformação posterior e melhoram as

propriedades do produto final. Partículas na faixa nanométrica têm interessantes implicações tecnológicas, favorecendo a sinterização, em virtude das altas superfícies específicas das partículas. Com o aumento da capacidade de sinterização, densidades maiores e menos porosidades residuais são obtidas na microestrutura. Uma estrutura de grãos finos promove uma melhora na resistência mecânica e na resistência ao desgaste. No caso da alumina, pode-se aumentar a densidade de 98,6% para 99,4% após 40 minutos de moagem (SEGURA, 2007). A densidade máxima da alumina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é de 99,7%. Outra propriedade que melhora com a moagem é a microdureza. Há um aumento de 9%, de 16,5 GPa até 18 GPa de microdureza Vickers. A resistência mecânica, medida por meio do módulo de ruptura (resistência à flexão), aumenta cerca de 13%, desde 380 MPa do material inicial até 430 MPa do material moído (MUNRO, 1997; SEGURA, 2007). As mudanças na microestrutura refletem-se também na cor das peças, uma vez as propriedades ópticas estão ligadas à porosidade do material. Na Figura 23 pode-se observar que as peças produzidas com partículas processadas no moinho de alta energia são de uma cor branca mais brilhante.

Figura 23 - Efeito da moagem na microestrutura e na cor :
Peças à esquerda e central processadas durante 2,67 h no moinho de alta energia.
Peça à direita somente sinterizada.



Fonte: adaptado de Segura, 2007.

Uma maior velocidade de rotação e potência, na faixa micrométrica e submicrométrica implica em maior taxa de moagem e partículas mais finas. Porém, para aumentar a potência, é necessário acoplar ao sistema um sistema de refrigeração tipo *chiller*, que permite maior dissipação de calor.

Tendo a densidade da alumina sinterizada como parâmetro de comparação dos pós que se encontram no mercado com aquele que é produzido por moagem, pode-se avaliar o

impacto econômico associado à utilização do moinho, como indicado no Anexo A - Tabela 3 (SEGURA, 2007).

Para o cálculo detalhado simplificado levou-se em conta os custos diretos de fabricação (proporcionais à quantidade produzida) sem contabilizar os custos indiretos ou fixos. No cálculo dos custos diretos de fabricação quantifica-se a mão de obra (preparação e limpeza, supervisão e operação), a matéria-prima, a energia consumida, os consumíveis sujeitos a desgaste (esferas de moagem) e a manutenção da máquina (5% anual do custo do equipamento). O somatório final fornece o custo por kg de alumina produzida (SEGURA, 2007). Para baixa escala de produção, os custos de mão de obra, principalmente, e manutenção são os mais significativos. Para quantidades maiores produzidas e na produção de nanopartículas, os custos com desgaste de esferas e energia passam a ser a principal preocupação (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a).

2.2.1.10 Modos de operação e distribuição do tamanho de partícula

Quando se considera a largura da Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP) ou PSD (*Particle Size Distribution*), os fatores mais importantes passam a ser o comportamento do transporte e o modo de operação do moinho (recirculação ou batelada). A ação de mistura dentro da câmara de moagem causa a transferência de energia de impacto para as partículas em diferentes tempos (KWADE; SCHWEDES, 2007). Uma distribuição do tempo de residência no moinho mais estreita leva a uma Distribuição de Tamanho de Partícula mais estreita. O modo de múltipla passagem (multipasse), ou modo de recirculação, assegura um tratamento semelhante para todas as partículas e uma distribuição do tempo de residência mais estreita, bem como uma Distribuição de Tamanho de Partícula mais estreita.

2.2.2 Características dos materiais

Dentre as diversas matérias-primas cerâmicas utilizadas na moagem de alta energia, está o óxido de titânio (TiO_2) fase Rutilo, cuja produção mundial em 2008 chegou a 6 milhões de toneladas por ano, sendo 60% desta produção usada como pigmento branco para tintas industriais. Propriedades ópticas como índice de refração são compatíveis com o comprimento de onda da luz visível, quando tem-se partículas de TiO_2 da ordem de 300 nm. Outro material bastante utilizado na indústria é a calcita ou carbonato de cálcio (CaCO_3). Esta matéria-prima abrange cerca de 4% da crosta terrestre. A calcita moída é usada na produção

de papel como enchimento ou revestimento, proporcionando brilho e resistência ao envelhecimento (amarelamento), melhor impressão/absorção de tinta. Quando moída na faixa nanométrica, pode ser usada como selante. Na produção de plásticos é utilizada como enchimento proporcionando maior dureza e resistência térmica ao produto final (OHENOJA, 2014).

Os vidros de aluminossilicatos de ítrio (YAS) são materiais duros utilizados como enchimento odontológico, sendo suas propriedades compatíveis com os raios X e com a resina polimérica dentária (VELEZ et al., 2011).

Vidros mais duros e densos também podem ser utilizados como matéria-prima para a fabricação de corpos moedores (*glass beads*) em algumas aplicações como moagem de carbonato de cálcio ou moagem de matérias-primas para corantes.

Para obter enchimento para compósitos dentários, vidro temperado é moído. Os vidros de aluminossilicatos de ítrio (YAS - *yttrium aluminosilicate*) para compósitos odontológicos são obtidos mediante fusão a 1200 °C até 1400 °C. Muitas vezes esses vidros contêm álcalis. Os vidros livres de álcali são preferidos para compósitos dentários, porque os álcalis interferem na polimerização e cura das resinas poliméricas. Os vidros YAS possuem uma estrutura de ligações fortes e têm muitas propriedades similares àquelas encontradas nos vidros de sílica fundida. Tais propriedades incluem: transparência em todo o espectro visível, alta resistividade elétrica, ótima resistência química, alta resistência mecânica, e absorção UV. Os requisitos para enchimentos dentários incluem opacidade aos raios X (radio-opacidade) e dureza, ausência de álcalis na superfície das partículas, boa combinação ou compatibilidade do índice de refração (n_d) com a resina polimérica durante a cura, e boa combinação de cor com a resina, tamanho de partícula menor que 5 μm , e distribuição de tamanho de partícula, bem como a forma das partículas adequadas para permitir a fluidez do compósito não curado. Os vidros YAS possuem valores mais altos de índice de refração (n_d) > 1,54 e de dureza Vickers > 6,4 GPa, quando comparados com os vidros de sílica fundida (1,46 e 5,9 GPa, respectivamente). O índice de refração dos vidros YAS podem ser ajustados para combinar com os índices n_d das resinas usadas em aplicações odontológicas e devem fornecer radio-opacidade similar. A distribuição de tamanho de partículas com tamanho de partícula igual a 0,3 μm pode ser obtida para vidros submetidos ao processo de cominuição em duas etapas, utilizando um moinho de alta energia (VELEZ et al., 2011).

A sílica pode ser utilizada como material de construção. Incorporando-se de 7 a 10% de sílica, em massa, na composição do concreto, pode-se alcançar uma boa permeabilidade

aos cloretos, os quais são agentes de corrosão nas armaduras do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é um material que possui alta resistência a altas temperaturas, e à abrasão, bem como alta resistência química, podendo ser utilizada como matéria-prima para diversas aplicações, inclusive para a fabricação de corpos moedores.

O óxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) é um material duro que possui alta resistência à abrasão, bem como alta resistência química, muito utilizado como matéria-prima para esferas de moagem. Quando enriquecida com óxido de ítrio ou ítria (Y_2O_3), torna-se ainda mais dura e resistente do que zircônia estabilizada com outros materiais, como o óxido de cério, por exemplo. Sua dureza aumenta 28,6% e sua densidade aumenta 54% (Anexo A - Tabela 4).

O aço também é um material utilizado nas esferas de moagem por ter elevada densidade (maior que a dos cerâmicos). Esferas de aço endurecido, feitas a partir de aço para esferas de rolamentos, são tão duras (Dureza Vickers 740 – 900 HV (NETZSCH, 2016), ~7 na escala Mohs) quanto esferas de zircônia (Dureza 7 na escala Mohs – v. Anexo A - Tabela 4 e Tabela 5).

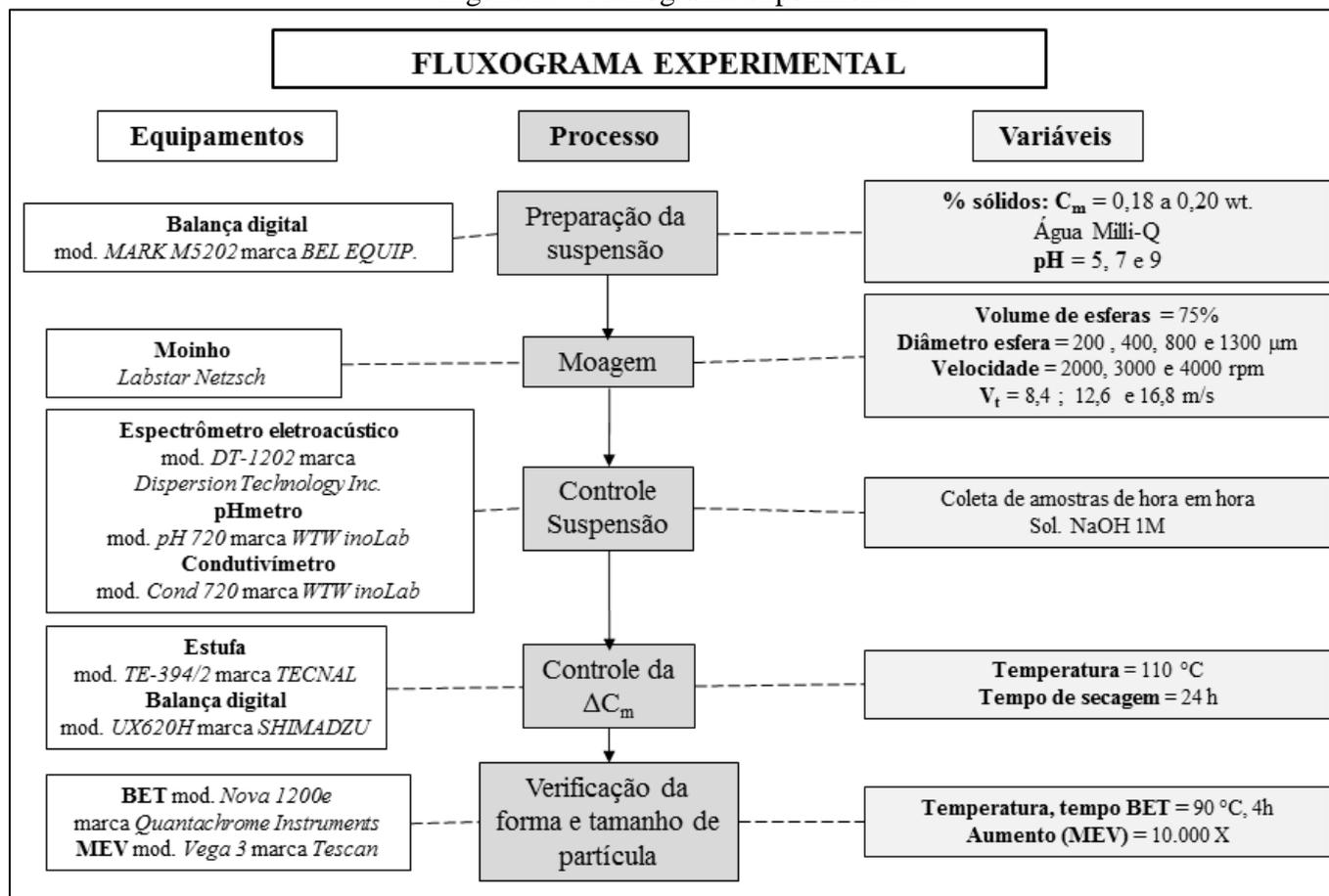
As principais propriedades dos materiais, tanto dos corpos moedores, quanto das matérias-primas moídas, conforme visto em 2.2.1.2, são a densidade, a dureza e o módulo de elasticidade ou módulo de *Young*. A densidade está associada à energia transferida nas colisões e impactos, enquanto que o módulo de *Young* está associado às parcelas de energia que são utilizadas para a fratura das partículas ou para a deformação das mesmas. Essas duas propriedades afetam direta ou indiretamente a energia específica consumida no processo de moagem. A energia absorvida como deformação interfere também no limite último de moagem (tamanho do cristalito).

No processo de moagem em granulometrias mais finas prevalece a moagem por atrito, e a dureza do material passa a desempenhar um papel mais importante (RIBEIRO; ABRANTES, 2001). No Anexo A - Tabela 5 são apresentados os valores de dureza de alguns materiais (TED PELLA, 2015). No Anexo A - Tabela 4 e Tabela 6, são mostradas a densidade e a dureza dos materiais das esferas, e das matérias-primas (ou produtos), respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 24, é mostrado um fluxograma, contendo o planejamento experimental.

Figura 24 - Fluxograma experimental.



Fonte: o Autor.

3.1 Materiais

Como material a ser moído, foi utilizada sílica (SiO_2) fase quartzo- α . A sílica utilizada é sílica natural proveniente de rocha de quartzo da Bahia (sílica fase quartzo- α). Esta sílica foi previamente moída e separada na malha #400 mesh (retido 2% acima de 38 μm), e micronizada na mesma malha #400 mesh (retido 0,5% acima de 38 μm), e posteriormente moída a seco no moinho tipo *Jet Mill*, e separada na malha #500 mesh (retido 0,1% acima de 25 μm), sendo essa última a característica do material recebido (*as received*). O grau de pureza dessa sílica (BRASILMINAS) é de 99,66% de SiO_2 , perda ao fogo de 0,25% a 850 °C, massa específica de 2,50 a 2,90 g/cm^3 , tamanho médio de partícula 2,40 a 3,30 μm , cor branca, densidade aparente compactada de 0,75 a 0,95 g/cm^3 , umidade máxima 1,0%.

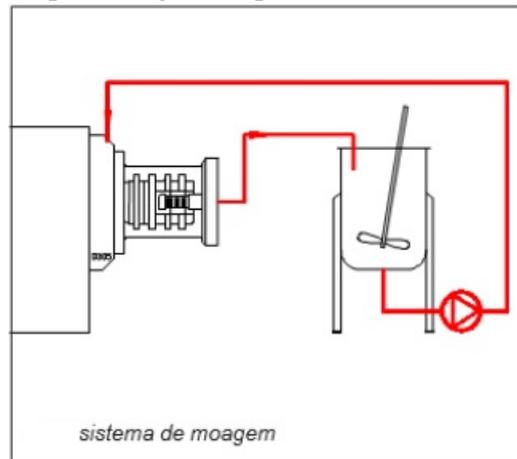
As suspensões foram preparadas com água milli-Q, que é água deionizada por radiação ultra-violeta, com condutividade elétrica de 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C. A água deionizada por destilação simples possui condutividade de 1 - 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que a água da rede da cidade de Bom Princípio fica em torno de 385 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para controle do pH, foram preparadas soluções alcalinas contendo NaOH 1M. Para obter-se $\text{pH} > 7$, foram adicionados 30 g (~ 30 ml) de solução de NaOH 1M, e para obter-se $\text{pH} > 9$, foram adicionados 95 g (~ 95 ml) de solução de NaOH 1M.

3.2 Métodos

3.2.1. Moagem

Foi utilizado o moinho agitador de esferas (Figura 25) da empresa alemã *NETZSCH*, modelo *LABSTAR LS01*, composto por unidade de moagem com 3 kW de potência instalada, com corpo de 0,55 litros de volume (100 x 70mm), em aço inox revestido internamente com zircônia (ZrO_2) enriquecida com óxido de ítrio ou ítria (Y_2O_3). O rotor também é de zircônia enriquecida com ítria, o tanque (6,8 litros) e o agitador, ambos são em aço inox, e a bomba pneumática de alimentação tem a carcaça em polipropileno (PP), diafragma e válvulas de esfera em politetrafluoretileno (PTFE). O moinho opera com velocidade de rotação ajustável por inversor de frequência, entre 1000 e 4500 rpm.

Figura 25 - Representação simplificada do sistema de moagem.

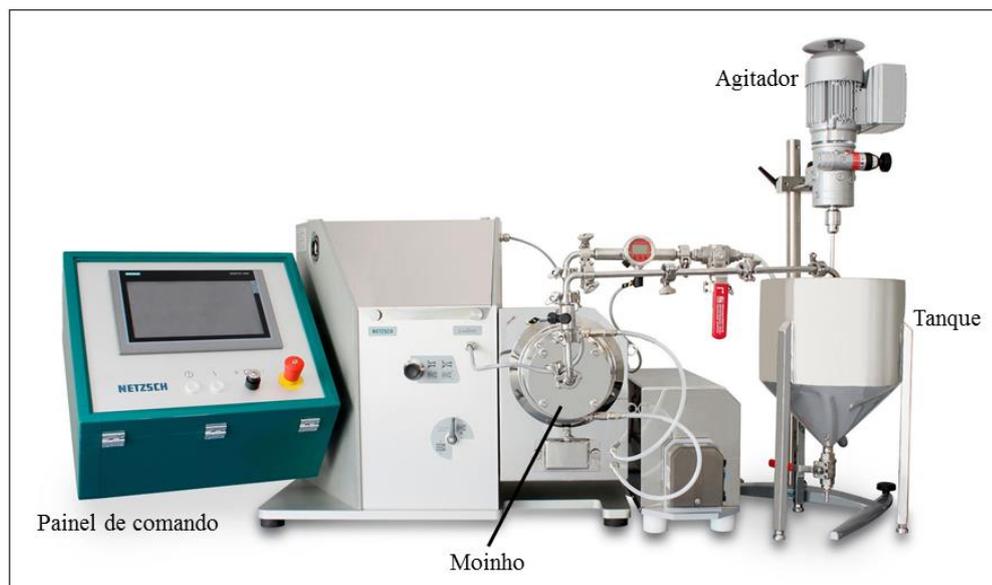


Fonte: Netzsch (Manual de instruções moinho agitador de laboratório *LABSTAR*), 2015.

A bancada experimental, contendo os equipamentos do sistema de moagem, é mostrada na Figura 26. Na Figura 27 é mostrado o painel de comando do moinho, no qual são mostrados os principais parâmetros do processo. A Figura 28 mostra o interior da câmara de moagem contendo o rotor de pinos (moinho aberto e vazio). O rotor de pinos é mostrado com mais detalhes na Figura 29. A Figura 30 mostra o carregamento de esferas e a Figura 31 mostra a câmara de moagem carregada com as esferas (moinho aberto carregado).

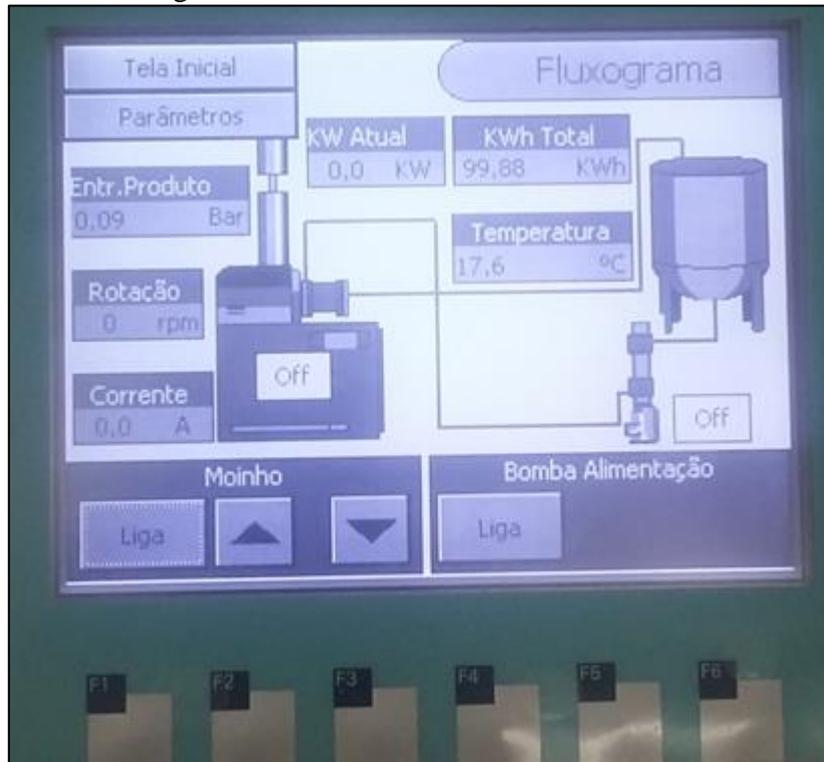
O esquema de funcionamento do sistema de moagem e do sistema de medição é mostrado na Figura 32. Essa bancada está montada no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC), na cidade de Bom Princípio-RS, sendo o IMC um dos institutos de pesquisa e inovação da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Figura 26 - Bancada experimental.



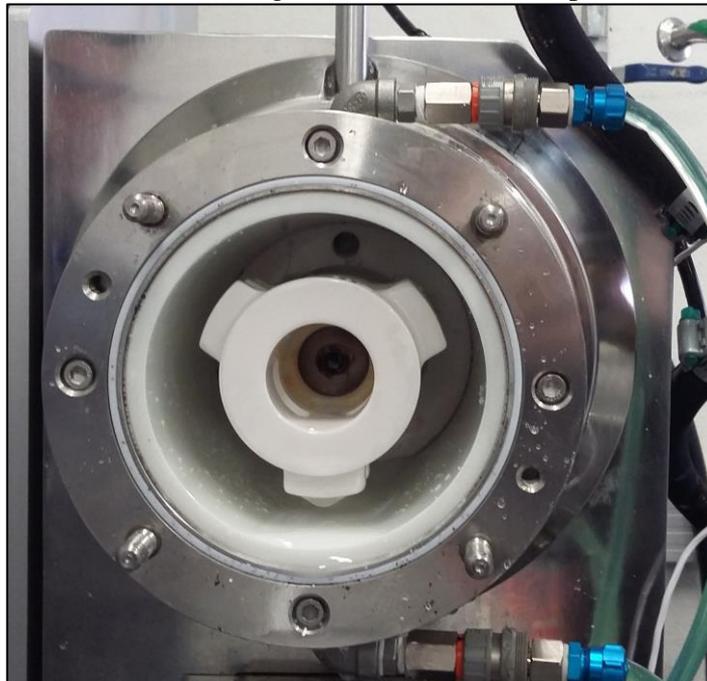
Fonte: o Autor.

Figura 27 - Painel de comando do moinho.



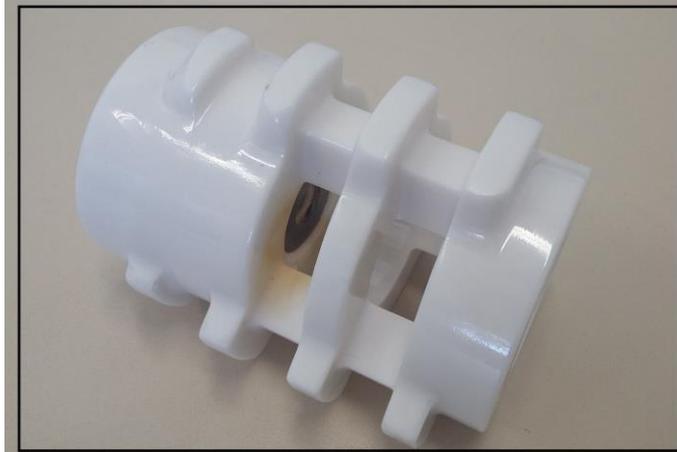
Fonte: o Autor.

Figura 28 - Interior da câmara de moagem contendo rotor de pinos (moinho aberto vazio).



Fonte: o Autor.

Figura 29 – Rotor de pinos.



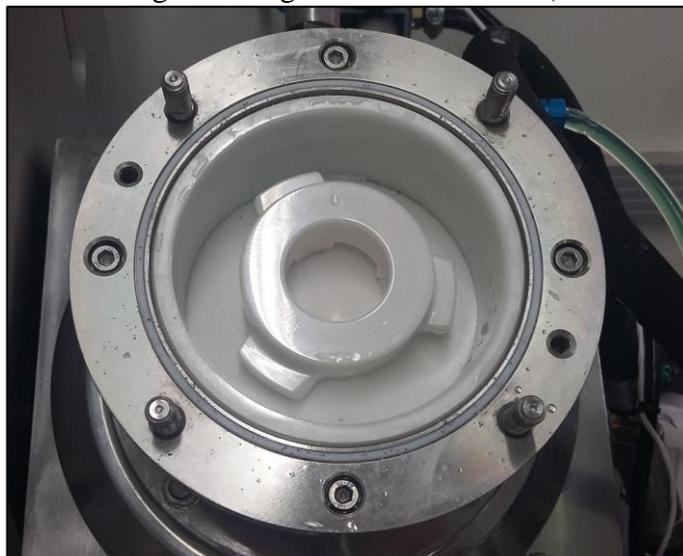
Fonte: o Autor.

Figura 30 - Carregamento de esferas.



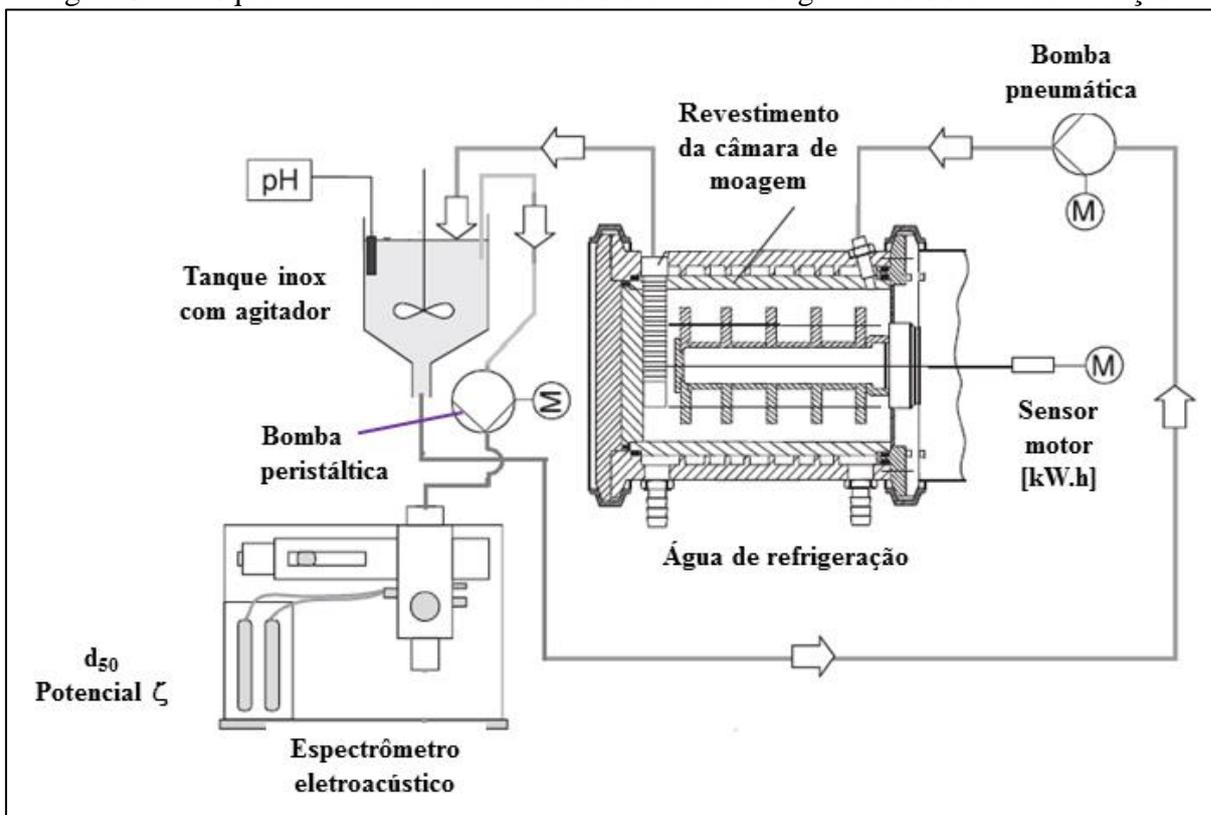
Fonte: o Autor.

Figura 31 - Câmara de moagem carregada com as esferas (moinho aberto carregado).



Fonte: o Autor.

Figura 32 – Esquema de funcionamento do sistema de moagem e do sistema de medição.



Fonte: o Autor.

Foram utilizados, como corpos moedores, esferas de moagem com tamanhos compatíveis com os tamanhos de partícula inicial e requerido (JANKOVIC, 2003; MCLAUGHLIN, 1999), com diâmetro de 200, 400, 800 e 1300 μm , de dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) enriquecida com 5%, em massa, de óxido de ítrio ou ítria (Y_2O_3). As esferas de zircônia + ítria possuem densidade de $6,0 \text{ g/cm}^3$, com densidade aparente $3,7 \text{ g/cm}^3$.

Para comparação de processos e seus respectivos resultados, foi usado também um moinho de bolas da empresa *Marconi*, modelo *MA500*, com bolas de alumina, com diâmetros 20 e 30 mm, na proporção (NANDI; MONTEDO, 2009) 2,0 kg (33%) de esferas de 20 mm e 4,0 kg (67%) de esferas de 30 mm, com jarro, marca NGK, de 5,2 litros de volume total interno (D170 x 230mm), revestido com alumina, girando a 71 rpm. As esferas ocuparam 29% do volume total e a suspensão junto com as esferas ocuparam aproximadamente 56~63% do volume total (volume útil efetivo).

Conforme citado anteriormente, os moinhos de bolas são inadequados para a moagem de partículas coloidais, porque são pouco eficientes e têm limitações referentes ao tamanho mínimo de partícula que pode ser obtido. Para fins de comparação, foram feitos testes preliminares em moinho de bolas. Foi preparada uma suspensão com 1500 ml de água milli-Q

e 374 g de sílica, ou seja, 20% em massa de sílica, o que resulta numa suspensão com densidade de $1,139 \text{ g/cm}^3$.

Amostras de 140 ml foram coletadas, contendo aproximadamente 32 g de sílica. A primeira amostra foi coletada após 2,5 h de moagem e as demais uma vez a cada 24 h sucessivamente, em virtude da necessidade de maior tempo de moagem requerido para reduzir significativamente o tamanho das partículas, em função da baixa energia específica fornecida pelo moinho de bolas.

O primeiro teste no moinho agitador de esferas foi feito em uma suspensão com 3000 ml de água milli-Q e 748 g de sílica, com concentração de sólidos C_m de 20% em massa de sílica (ou 8,6% em volume), o que resultou numa suspensão com densidade de $1,139 \text{ g/cm}^3$. O moinho foi preenchido com 75% em volume (grau de enchimento) de esferas de zircônia estabilizada com ítria com diâmetro de $800 \mu\text{m}$. As esferas possuem densidade de $6,0 \text{ g/cm}^3$ e densidade aparente $3,7 \text{ g/cm}^3$. Foi utilizada uma peneira tubular de $0,15 \text{ mm}$ para separação da suspensão e das esferas moedoras. A moagem foi iniciada a uma velocidade de 2500 rpm ($v_t = 10,5 \text{ m/s}$), sendo esta posteriormente reduzida para 2000 rpm ($v_t = 8,4 \text{ m/s}$), a fim de manter a temperatura abaixo de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (limite de operação do equipamento). A potência consumida foi de $\sim 0,7 \text{ kW}$. A pressão na câmara de moagem permaneceu em torno de 0,65 bar. Foram coletadas amostras de 100 ml de suspensão em intervalos de 1 h, contendo aproximadamente 23 g de sílica. Foi medida a distribuição de tamanho de partícula e o pH da suspensão. O pH apresentou tendência de diminuição (acidificação da suspensão), ou seja, em direção ao ponto isoelétrico da sílica ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 2$ (REED, 1995)) com o aumento do tempo de moagem.

Mantendo-se a concentração de sólidos C_m em 20% m de sílica, a densidade da suspensão de $1,139 \text{ g/cm}^3$, o grau de enchimento de esferas de 75% em volume, a mesma rotação de 2000 rpm ($v_t = 8,4 \text{ m/s}$), a mesma pressão de trabalho, o mesmo material das esferas, densidade $6,0 \text{ g/cm}^3$, densidade aparente $3,7 \text{ g/cm}^3$, a mesma peneira tubular de $0,15 \text{ mm}$, e o mesmo critério de coleta de amostras e o mesmo tempo de moagem, foram realizados testes com esferas compatíveis, de diferentes diâmetros: 200, 400, 800 e $1300 \mu\text{m}$ (JANKOVIC, 2003; MCLAUGHLIN, 1999).

Das esferas disponíveis e que foram utilizadas nestas moagens, as que ficaram mais próximas do diâmetro ótimo foram as de $400 \mu\text{m}$. Assim sendo, esse diâmetro de esfera foi o escolhido para os testes com velocidade de moagem variável.

Mantendo-se o diâmetro de esfera (ótimo) de 400 μm , a concentração de sólidos C_m em 20% m de sílica, a densidade da suspensão de 1,139 g/cm^3 , o grau de enchimento de esferas de 75% em volume, a mesma pressão de trabalho, a mesma peneira tubular de 0,15 mm, e o mesmo critério de coleta de amostras e o mesmo tempo de moagem, foram realizados testes com diferentes velocidades de moagem.

A concentração de sólidos de C_m 20% m é o valor mais comumente encontrado na literatura. A partir da mínima densidade aparente da sílica utilizada (0,75 g/cm^3), tem-se o menor fator de empacotamento desse pó, que representa uma concentração máxima de sólidos de 28% em volume, que, por sua vez, equivale a uma máxima concentração possível C_m 51% m. Concentrações maiores que 51%, em massa, resultariam em uma mobilidade mínima dentro do moinho e numa moagem ineficiente.

3.2.2. Controle da estabilidade das suspensões

A redução do tamanho de partícula foi acompanhada através de análises de tamanho e distribuição de tamanho de partícula em função do tempo de moagem. A estabilidade das suspensões foi monitorada durante o período de moagem, sendo realizado em amostras coletadas em diferentes tempos de moagem. O controle foi realizado através de medidas de pH e condutividade elétrica da suspensão em função do tempo de moagem. Adicionalmente foram feitas análises de potencial zeta. Para as medidas de pH foi utilizado um pHmetro de bancada, modelo pH 720, da marca WTW *inoLab* (resolução - 2,00 ... + 19,99, precisão $\pm 0,01$ entre 15°C e 35°C). Para as medidas de condutividade elétrica foi utilizado um condutivímetro de bancada, modelo Cond 720, da marca WTW *inoLab* (resolução 0...1999, precisão $\pm 0,5$ % entre 0°C e 50°C).

As análises de potencial zeta e distribuição de tamanho de partícula foram realizadas em um espectrômetro acústico e eletroacústico para suspensões concentradas, modelo *DT-1202* da empresa *Dispersion Technology Inc.* (resolução 0,001...1000 μm , e precisão ± 20 % para d_{50}).

A distribuição de tamanho de partícula também foi realizada em um analisador de partículas por espalhamento Laser modelo *Analysette 22* da empresa *FRITSCH* (resolução 0,08...2000 μm).

As amostras de pó também foram analisadas pelo método de adsorção de nitrogênio pela equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller - 1938) (Equação 10), no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio), da Universidade de Caxias do Sul.

$$v = \frac{v_m \cdot c \cdot p}{(p - p_0) \cdot [1 + (c - 1) \cdot (p / p_0)]} \quad (10)$$

onde v é o volume total de gás adsorvido, em m^3 , v_m é o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada, em m^3 , c é a constante de BET, p é a pressão medida no estado de equilíbrio, em Pa, p_0 é a pressão inicial do sistema, em Pa.

Por meio da técnica BET, foram obtidas as áreas superficiais específicas das partículas de sílica, conforme as equações 11 e 12. A área superficial específica teórica de uma partícula esférica pode ser obtida a partir da Equação 11:

$$SSA = \frac{4\pi r_p^2}{\rho_p \cdot \frac{4}{3}\pi r_p^3} \quad (11)$$

onde SSA é a área superficial específica (*Specific Surface Area*), em m^2/g , r_p é o raio da partícula, em m , e ρ_p é a densidade da partícula, em g/m^3 . Substituindo o raio pelo diâmetro ($r_p = d_p/2$, onde d_p é o diâmetro da partícula) e rearranjando os termos, obtém-se o diâmetro equivalente (d_{eq}) da partícula em função da sua área superficial específica (Equação 12):

$$d_{eq} = d_p = \frac{6}{\rho_p \cdot SSA} \quad (12)$$

As amostras de pó também foram analisadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo *Vega 3* da empresa *Tescan*, para verificar a forma das partículas e a evolução da distribuição do tamanho de partícula ao longo da moagem.

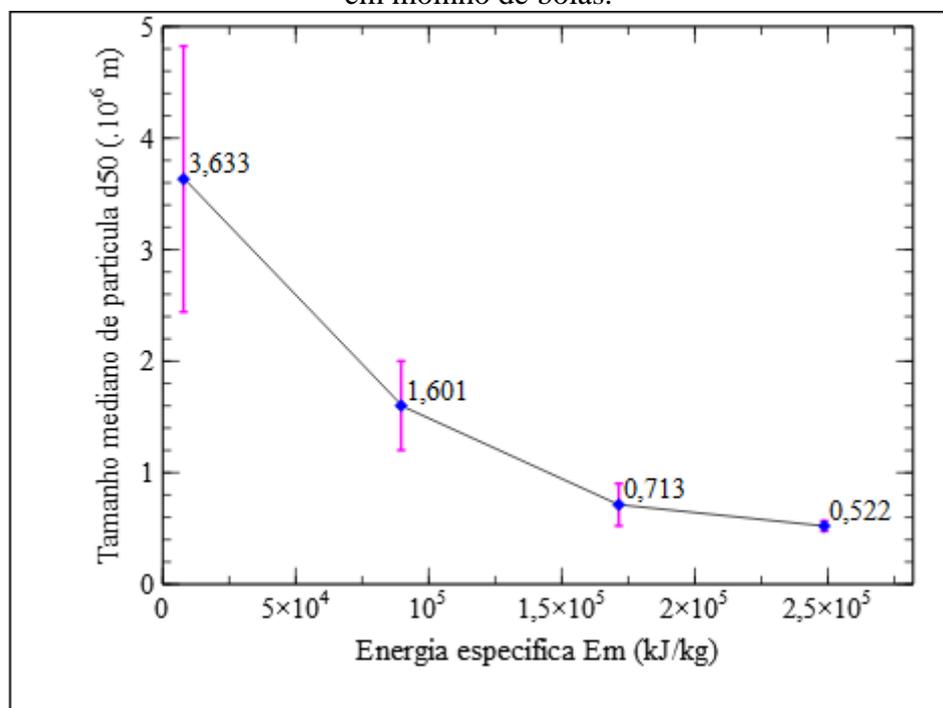
Durante o processo de moagem, para transferência da amostra (suspensão) do tanque do moinho até o espectrômetro *DT-1202*, foi utilizada uma bomba peristáltica série *Masterflex L/S* modelo *Easy Load II*, da empresa *COLE-PARMER*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os experimentos desenvolvidos foi possível determinar a energia específica para cada sistema de moagem utilizado. Conforme já visto na Equação 8, o tamanho de partícula decresce com o tempo e com a energia específica de acordo com uma curva do tipo função potência. Sendo assim, os gráficos que mostram o tamanho de partícula *vs.* energia específica ou tamanho de partícula *vs.* tempo foram exibidos na forma Log x Log, devido à conveniente linearização, exceto a Figura 33 e a Figura 35, que mostram exatamente o comportamento da Equação 8.

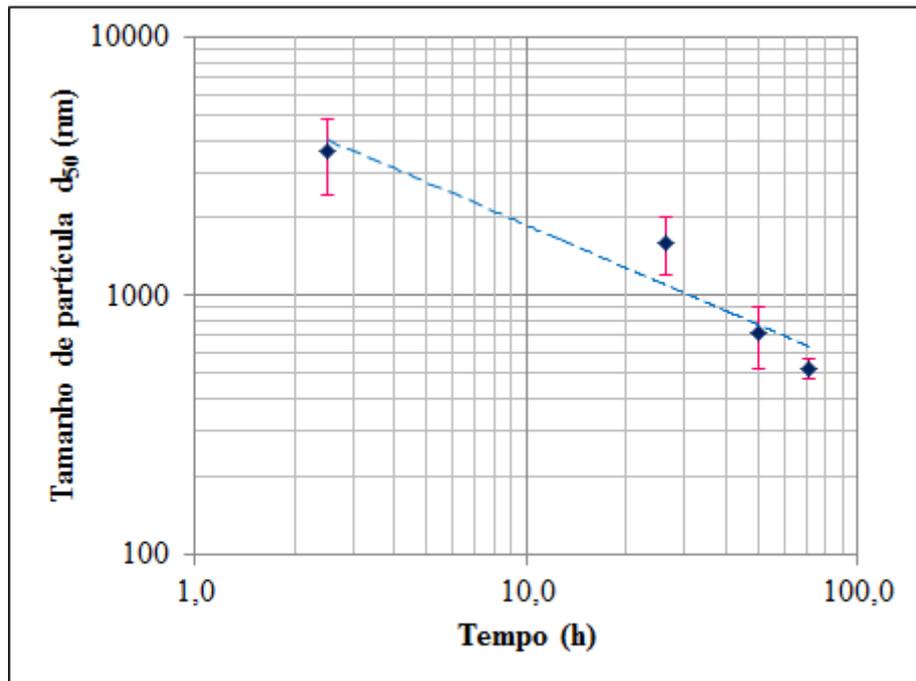
Foram verificados o consumo de energia específica (Figura 33) e o tempo de moagem (Figura 34) para a redução do tamanho das partículas, em moinho de bolas. Nestas figuras são apresentados somente o valor de d_{50} como indicativo do tamanho das partículas. Pode-se observar que é necessário um tempo de moagem de aproximadamente 60 h e uma energia específica de 200.000 kJ/kg para atingir-se o tamanho de 0,6 μm nestas condições experimentais.

Figura 33 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida em moinho de bolas.



Fonte: o Autor.

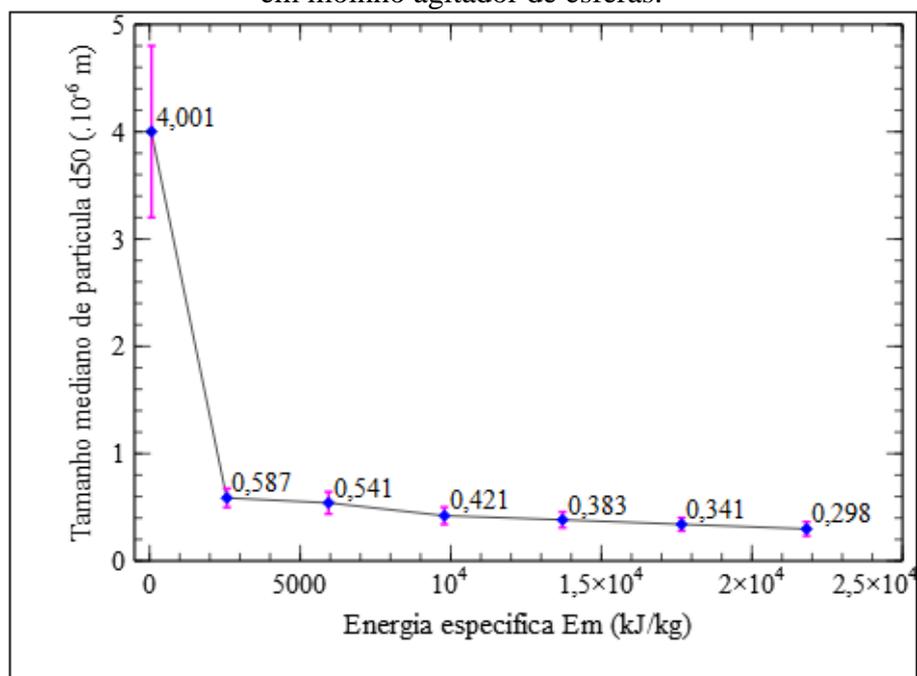
Figura 34 - Tamanho de partícula em função do tempo de moagem em moinho de bolas.



Fonte: o Autor.

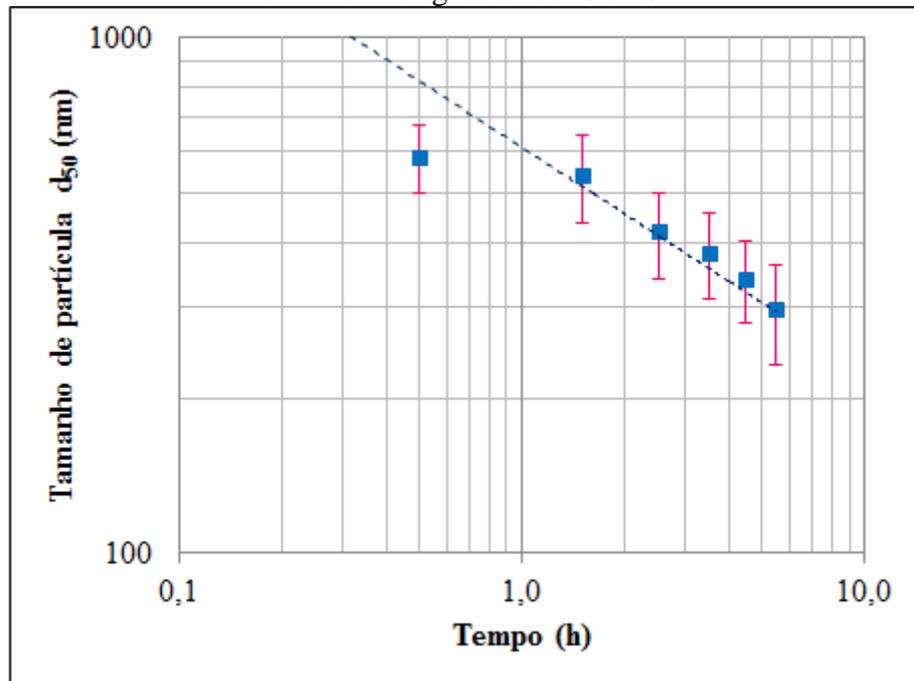
O consumo de energia específica e o tempo de moagem obtidos no moinho agitador de esferas *Netzsch* são mostrados respectivamente na Figura 35 e na Figura 36. Pode-se observar que em apenas 1 h de moagem e com menos de 2.500 kJ/kg de energia específica, é atingido o tamanho de partícula de 0,6 μm .

Figura 35 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida em moinho agitador de esferas.



Fonte: o Autor.

Figura 36 - Tamanho de partícula em função do tempo de moagem em moinho agitador de esferas.



Fonte: o Autor.

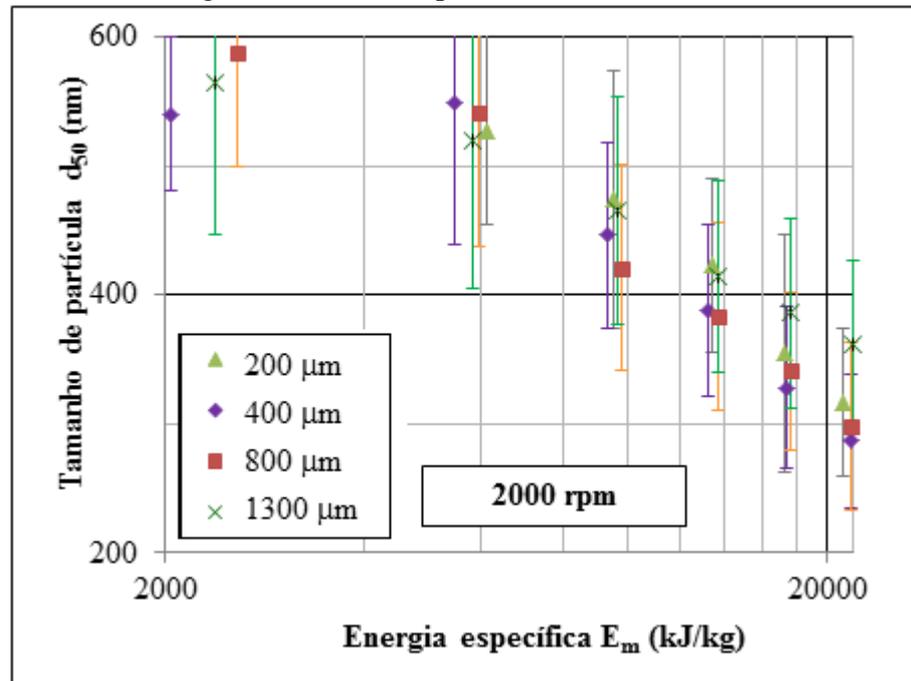
No Apêndice A - Tabela 7 é mostrado um comparativo de custos de energia de moagem para obtenção de partículas de $0,6 \mu\text{m}$, em moinho de bolas e em moinho agitador de esferas, a partir do mesmo tamanho inicial. Nota-se uma grande diferença de tempo de moagem, energia consumida e custos. Normalmente, na indústria cerâmica, os moinhos de bolas são utilizados para moer partículas bem maiores, da ordem de milímetros, reduzindo as mesmas até a faixa micrométrica. Dados de moagem de feldspato (de 8 mm até $71 \mu\text{m}$), obtidos na literatura (RIBEIRO; ABRANTES, 2001), durante 20 horas, resultam num custo energético de US\$ 38,50 por tonelada de produto, ou seja, outra escala de valores. Aqui fica evidente que um moinho realmente deve operar em apenas uma das faixas de redução de tamanho mostradas na Figura 8.

Comparando a moagem de alta energia de sílica, com a moagem de alta energia de alumina, por exemplo, na literatura encontra-se custos energéticos de $0,30 \text{ €/kg}$ de alumina moída (de 556 nm até 185 nm) durante $2,67 \text{ h}$, operando a $0,8 \text{ kW}$ de potência (SEGURA, 2007), ou seja, a mesma ordem de grandeza dos valores mostrados no Apêndice A - Tabela 7.

A Figura 37 mostra comparativamente a diminuição do tamanho das partículas (d_{50}) para os quatro tamanhos de esferas utilizados. Como a rotação e a potência foram mantidas constantes, após $5,5 \text{ horas}$ de moagem, a energia específica para todos os testes ficou em

aproximadamente 21.600 kJ/kg (ou 6,0 kW.h/kg). Fixando a energia específica, observa-se que o tamanho de partícula obtido é diferente para cada diâmetro de esfera empregado.

Figura 37 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida, em moinho agitador de esferas para diferentes tamanhos de esferas.

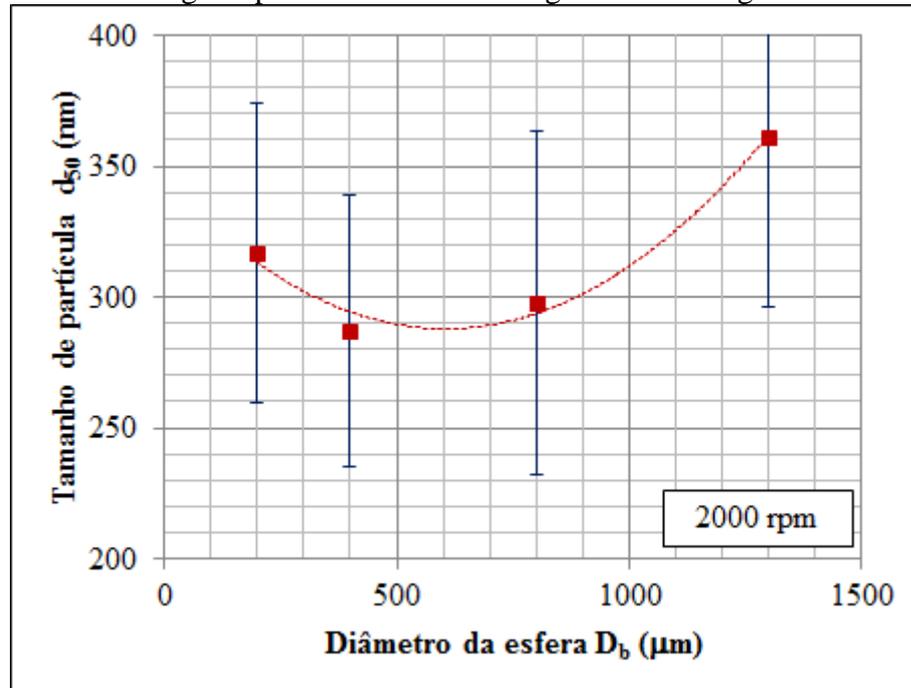


Fonte: o Autor.

Ao se comparar a evolução do tamanho de partícula com o diâmetro de esfera (Figura 38), identifica-se que há um diâmetro ótimo de esfera para a moagem da sílica nas condições experimentais definidas. Como era esperado, a esfera menor (200 μm) transfere menor energia, e com a esfera maior (1300 μm) tem-se maior dissipação de energia (perdas).

Conforme a literatura, o processo de moagem fina é controlado pela “*stress energy*”, um termo que combina o efeito das esferas e a velocidade do rotor. A “*stress energy*” reflete a energia envolvida nos eventos de ruptura das partículas. Se a energia é pequena (como no caso das esferas menores, uma vez que foi fixada a velocidade de rotação), vários eventos de colisão são requeridos para quebrar a partícula, ou seja, tem-se uma redução na taxa de moagem. Se a energia for maior do que a requerida (como no caso das esferas maiores) haverá desperdício de energia na forma de calor dissipado (JANKOVIC, 2003).

Figura 38 - Tamanho de partícula em função do diâmetro de esfera para consumo de energia específica de 21600 kJ/kg em moinho agitador de esferas.



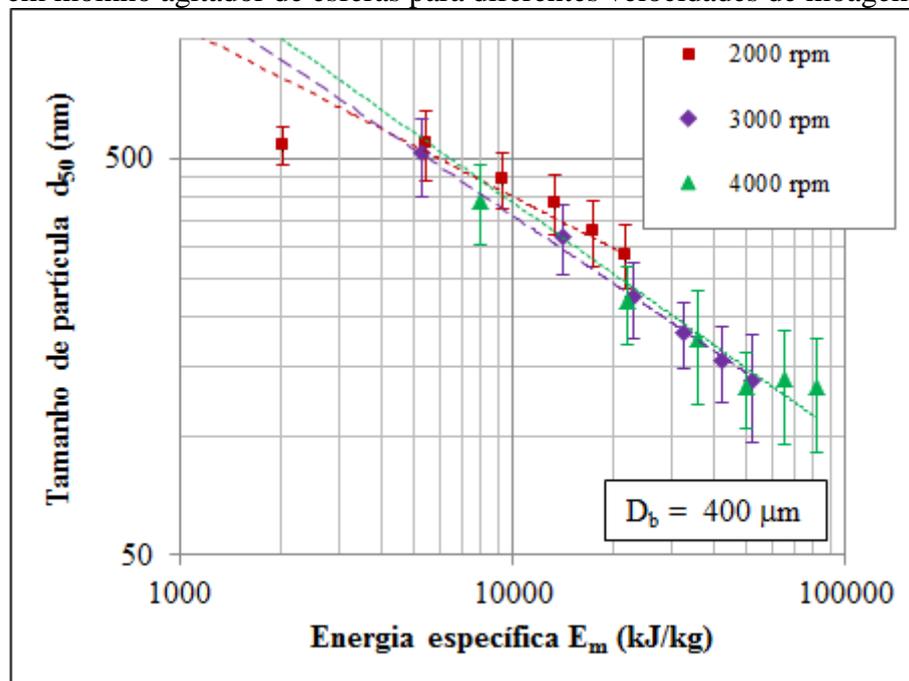
Fonte: o Autor.

A partir dos dados dos testes plotados na Figura 37 e na Figura 38, pode-se estimar os custos energéticos para diferentes diâmetros de esferas, para um determinado tamanho final de partícula requerido. No Apêndice A - Tabela 8 é mostrado um comparativo de custos de energia de moagem a úmido de 748 g de sílica, para obtenção de partículas de **300 nm**, operando a 2000 rpm (0,75 kW, $v_t = 8,4$ m/s), a partir do mesmo tamanho inicial. Conforme Apêndice A - Tabela 8, a esfera que resulta num menor consumo energético, e consequentemente menor custo é a esfera de 400 μm . Comparando-se com a esfera de diâmetro 1300 μm , tem-se uma redução de 33% nos custos energéticos.

No caso da moagem de alumina com tamanho inicial de 1000 nm, por exemplo, os custos operacionais utilizando esferas de zircônia estabilizada com ítria, de diâmetro 200 μm , podem ser cerca de 3 (três) vezes maiores do que os custos operacionais quando utilizam-se esferas de 400 μm (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a). Além do consumo energético, há também os custos relativos ao desgaste das esferas. Assim sendo, o custo de aquisição das esferas também se torna importante. Os custos resultantes do desgaste das esferas podem ser maiores do que a economia de energia. Em geral, o desgaste das esferas de maior tamanho é maior do que o desgaste das esferas menores. Porém, o preço das esferas de maior diâmetro é menor, tornando, em alguns casos, seu uso mais econômico (BREITUNG-FAES; KWADE, 2008a).

A Figura 39 mostra comparativamente a diminuição do tamanho das partículas (d_{50}) para as três velocidades de rotação utilizadas. Como as velocidades são diferentes, as potências elétricas envolvidas também são diferentes. Assim sendo, para um tamanho de partícula fixo, as energias específicas consumidas são diferentes. Na velocidade de 4000 rpm ($v_t = 16,8$ m/s), foi identificado que a partir de 4,5 horas de moagem (~ 50.000 kJ/kg) não houve redução significativa no tamanho de partícula d_{50} , sugerindo um limite aparente de moagem de 133 nm.

Figura 39 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida, em moinho agitador de esferas para diferentes velocidades de moagem.

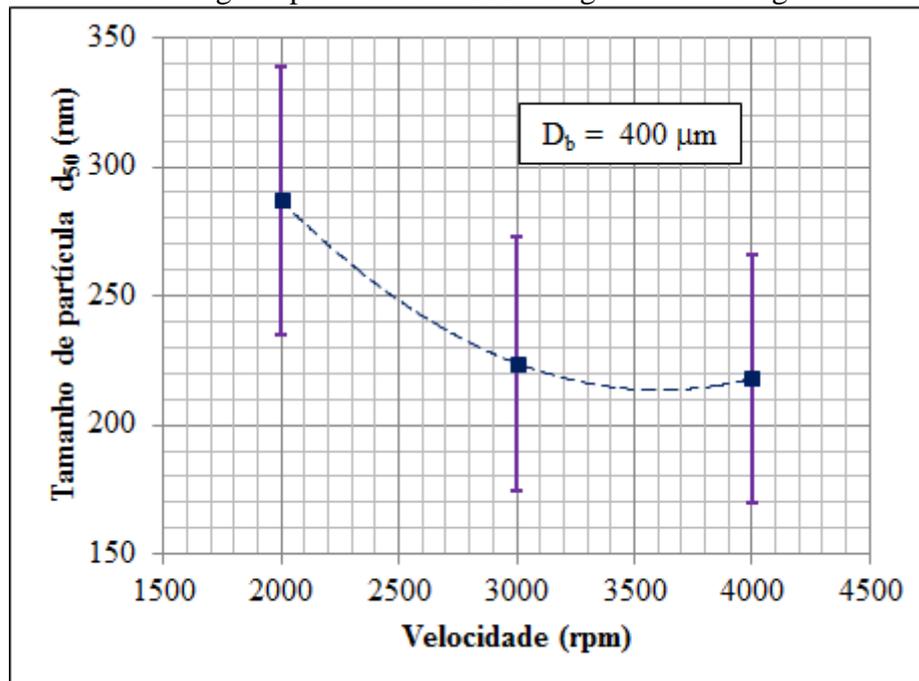


Fonte: o Autor.

Fixando-se a energia específica, observa-se que o tamanho de partícula obtido é diferente para cada velocidade de moagem empregada. Ao se fixar para a energia específica o valor de ~ 21.600 kJ/kg, identifica-se que o tamanho de partícula obtido é maior (287 nm) para 2000 rpm ($v_t = 8,4$ m/s) do que para as outras velocidades. Os valores de d_{50} obtidos para 3000 e 4000 rpm ($v_t = 12,6$ m/s e $v_t = 16,8$ m/s, respectivamente) ficaram muito próximos entre si (224 nm e 218 nm), e as curvas de tendência mostradas na Figura 39 sugerem que não há muita diferença entre valores de d_{50} obtidos em 5,5 horas de moagem, para essas duas últimas velocidades, sendo aparentemente mais vantajoso (d_{50} levemente menores) operar a 3000 rpm.

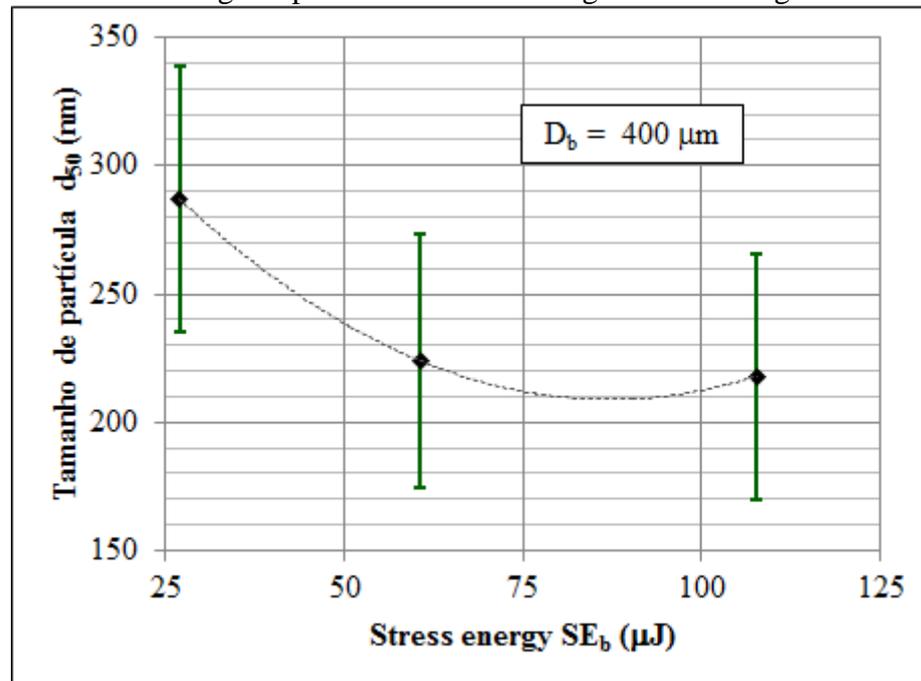
Ao se comparar a evolução do tamanho de partícula com a velocidade de moagem, (Figura 40), identifica-se que há uma velocidade ótima para a moagem da sílica nas condições experimentais definidas. Em velocidades de moagem mais baixas não é transferida energia suficiente, e em velocidades muito altas tem-se maior dissipação de energia (perdas). Calculando-se as respectivas velocidades periféricas, em m/s, e aplicando-se a Equação 3, são obtidos os respectivos valores da “*stress energy*” SE_b . A evolução de d_{50} com a “*stress energy*” é mostrada na Figura 41. Como SE_b é proporcional ao quadrado da velocidade, e a densidade e diâmetro das esferas foram mantidos fixos, a curva mostrada na Figura 41 tem um comportamento semelhante ao da curva da Figura 40. Assim sendo, na Figura 41 identifica-se uma “*stress energy*” ótima.

Figura 40 - Tamanho de partícula em função da velocidade de moagem, para consumo de energia específica de 21600 kJ/kg em moinho agitador de esferas.



Fonte: o Autor.

Figura 41 - Tamanho de partícula em função da 'stress energy', para consumo de energia específica de 21600 kJ/kg em moinho agitador de esferas.



Fonte: o Autor.

A partir dos dados dos testes plotados na Figura 39 e na Figura 40, pode-se estimar os custos energéticos para diferentes velocidades de moagem (e diferentes potências), para um determinado tamanho final de partícula requerido. No Apêndice A - Tabela 9 é mostrado um comparativo de custos de energia de moagem a úmido de 748 g de sílica, para obtenção de partículas de **300 nm** e **150 nm**, a partir do mesmo tamanho inicial. Conforme Apêndice A - Tabela 9, a velocidade que resulta num menor consumo energético, e conseqüentemente menor custo é 3000 rpm ($v_t = 12,6$ m/s). Entretanto, a diferença de custo para 4000 rpm ($v_t = 16,8$ m/s) é muito pequena (cerca de 1,5%), e o tempo de moagem para esta última velocidade é significativamente menor (aproximadamente 34% menor), podendo ser uma vantagem produtiva em alguns casos. Considerando por exemplo uma jornada de 8 horas/dia de produção de pó seriam produzidos 3,6 kg de pó com $d_{50} = 300$ nm a 3000 rpm, contra 5,3 kg do mesmo pó a 4000 rpm, ou seja, 47% a maior. No caso do pó com $d_{50} = 150$ nm, a diferença de produção é um pouco menor, mas ainda significativa: 1,2 kg a 3000 rpm contra 1,6 kg a 4000 rpm, ou seja, 33% a maior.

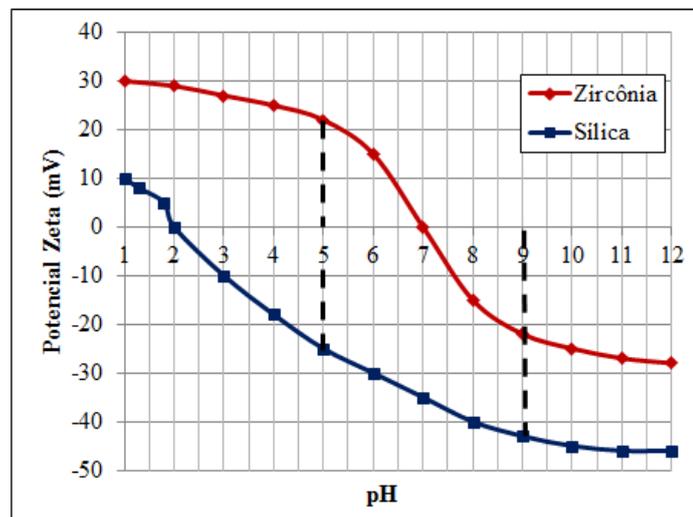
Relativamente aos custos de produção de nanopartículas de quartzo, ver Apêndice A - Tabela 9, os custos energéticos específicos, tanto para 3000 rpm quanto 4000 rpm, somaram aproximadamente R\$ 2,00/kg e R\$ 6,00/kg para obtenção de partículas de 300 nm e 150 nm, respectivamente.

Comparativamente, no caso da moagem de alumina com tamanho inicial de 1000 nm, por exemplo, os custos com energia quando utilizado esferas de zircônia de diâmetro 400 μm , na velocidade de 2800 rpm resultaram em torno de 1,50 €/kg (R\$ 5,60/kg) para obter-se partículas de 300 nm, e 2,00 €/kg (R\$ 7,50/kg) para obter-se partículas de 150 nm (BREITUNG-FAES; KWAVE, 2008a).

Conforme já mostrado na Figura 39, identificou-se um limite aparente de moagem de 133 nm. Porém, quando as esferas de moagem foram retiradas do moinho, foi identificada a presença de finos de sílica na superfície das esferas, fenômeno que está relacionado com as cargas elétricas e as respectivas forças eletrostáticas que existem entre as diferentes superfícies, tanto das partículas como das esferas. Quanto mais partículas menores são geradas, maior é a área superficial disponível, e maior é a influência das cargas elétricas na estabilidade das partículas.

Conforme já citado anteriormente, o pH da suspensão apresentou tendência de diminuição com o aumento do tempo de moagem. O pH de equilíbrio teórico da suspensão é o ponto isoelétrico da sílica, $\text{pH}_{\text{IEP (sílica)}} = 2$ (REED, 1995). As esferas de zircônia estão imersas no mesmo meio e o ponto isoelétrico da zircônia é $\text{pH}_{\text{IEP (zircônia)}} = 7$ (REED, 1995). O ponto isoelétrico é o ponto onde a soma das cargas positivas e a soma das cargas negativas, próximo à superfície das partículas ou das esferas, é igual. Em todos os ensaios realizados no moinho agitador de esferas acima mencionados, o pH da suspensão após 30 minutos de moagem (primeira amostra), ficou entre pH 7 e pH 6, ao passo que no final do processo, após 5,5 horas de moagem, o pH de equilíbrio foi de aproximadamente 5. Neste pH as cargas predominantes na superfície das partículas de sílica são negativas, enquanto que na superfície das esferas de

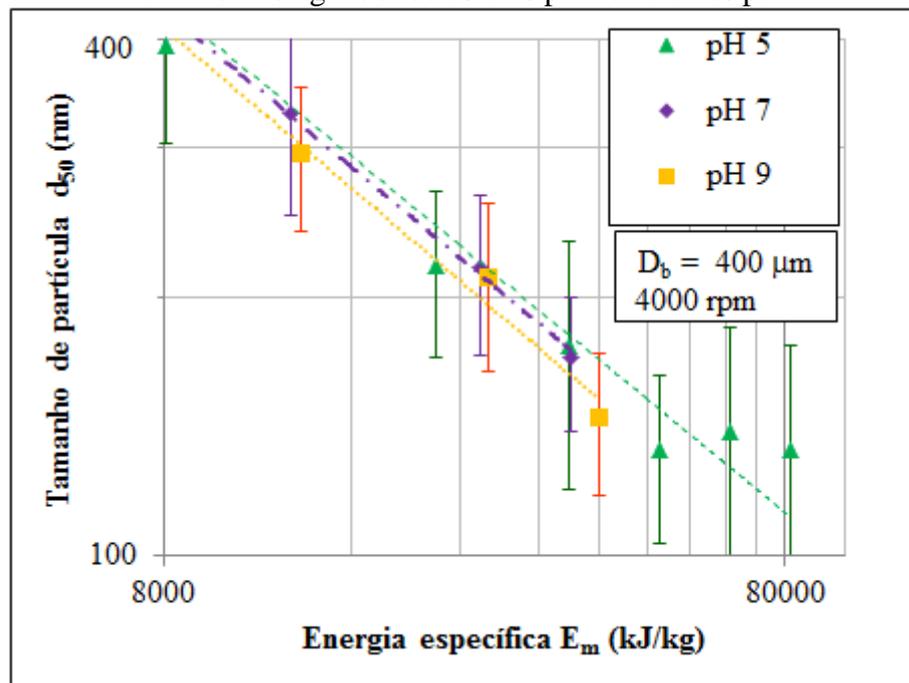
Figura 42 - Potencial zeta vs. pH para a zircônia e a sílica.



Fonte: adaptado de Reed, 1995.

zircônia são positivas (Figura 42). Logo, as forças eletrostáticas resultantes, em pH 5, são atrativas, favorecendo a adesão das nanopartículas de sílica na superfície das esferas de zircônia, formando uma camada de nanopartículas em torno da esfera. Essa camada poderia contribuir para o amortecimento das colisões entre as esferas e reduzir a eficiência de moagem. A fim de verificar este efeito, foram realizados experimentos em pH 7 e pH 9. No caso da estabilização da suspensão a ser moída em pH 9, as cargas, como indicado pelo potencial zeta em função do pH (Figura 42), resultantes para ambas as superfícies são predominantemente negativas, tanto das esferas como das partículas, o que resulta em forças eletrostáticas repulsivas. Desta forma, as superfícies das esferas tenderiam a ficar praticamente isentas de partículas adsorvidas. A evolução do processo de moagem para diferentes pH e na velocidade de moagem de 4000 rpm ($v_t = 16,8$ m/s), é mostrado na Figura 43.

Figura 43 - Tamanho de partícula em função da energia específica consumida, em moinho agitador de esferas para diferentes pH.

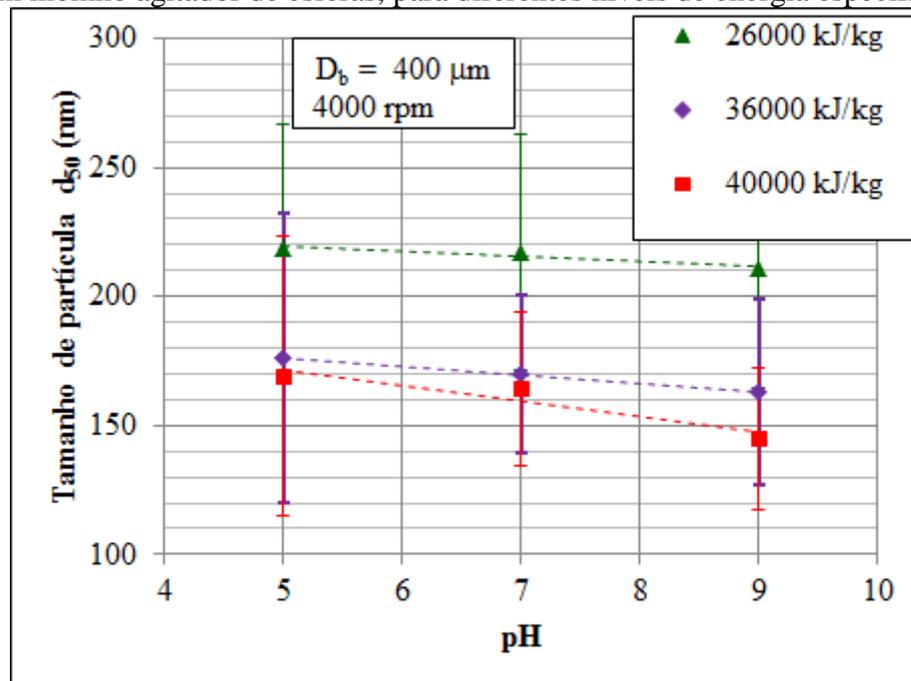


Fonte: o Autor.

Ao se fixar um mesmo tamanho de partícula, observa-se uma tendência de menor consumo de energia específica, à medida que o pH aumenta. Essa diferença fica mais acentuada para partículas menores. Ao se fixar a energia específica, observa-se que o tamanho de partícula obtido é diferente para cada pH empregado. Quanto maior o pH, menor o tamanho de partícula. Observa-se melhor este comportamento plotando-se tamanho de partícula vs. pH em três níveis de energia específica diferentes (Figura 44). Identifica-se então

que, pelo menos para três níveis de energia específica diferentes, são obtidas partículas menores de sílica à medida que o pH aumenta, nas condições experimentais investigadas. Além disso, quanto maior é a energia envolvida (e o tempo de moagem), maior é a taxa de variação de tamanho em função do pH, ou seja, o tamanho das partículas diminuem mais rapidamente com o aumento do pH.

Figura 44 - Tamanho de partícula em função do pH, em moinho agitador de esferas, para diferentes níveis de energia específica.



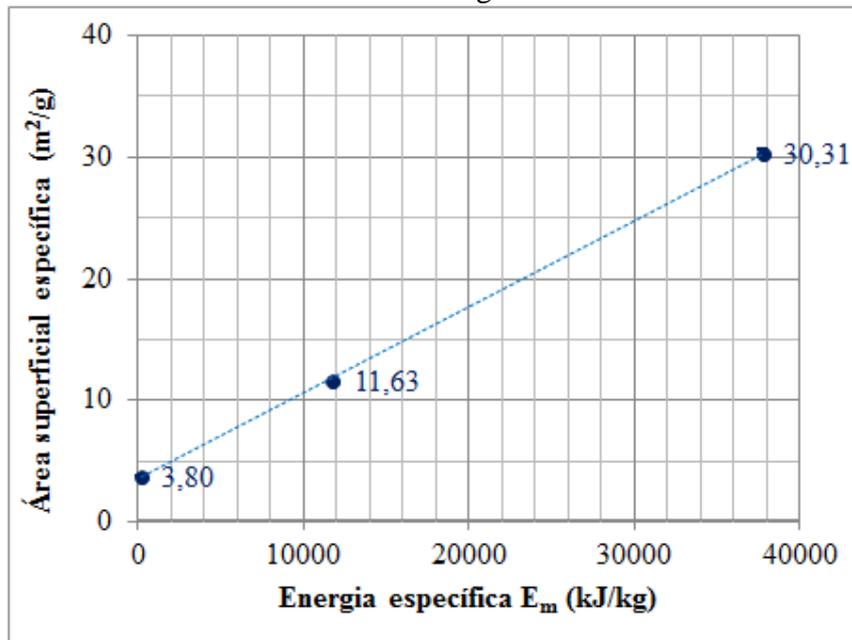
Fonte: o Autor.

Pode-se inferir que a formação de camadas de partículas de sílica em torno das esferas de zircônia foi sendo minimizada com o aumento do pH, em função da alteração das forças repulsivas originadas pela estabilização eletrostática. Desta forma, a efetividade das colisões/impactos não foi comprometida, a dissipação de energia ou amortecimento causada pelo filme de partículas adsorvidas foi sendo minimizada e a eficiência de moagem não foi reduzida com o avanço da moagem e a consequente redução do tamanho das partículas. Não se observou para os pH mais alcalinos um limite de moagem aparente como aquele observado em pH 5.

Para se avaliar o efeito da moagem na área superficial específica da partícula foram feitas análises de 3 (três) amostras do experimento realizado em pH 9. As amostras foram identificadas como amostra A0, A1 e A3, sendo A0 a amostra do pó original (*as received*), A1 a amostra coletada após 1 h de moagem e A3 a amostra coletada após 3 h de moagem. Os tamanhos de partícula obtidos, d_{50} , pelo método eletroacústico foram 4 μm (4.000 nm), 330

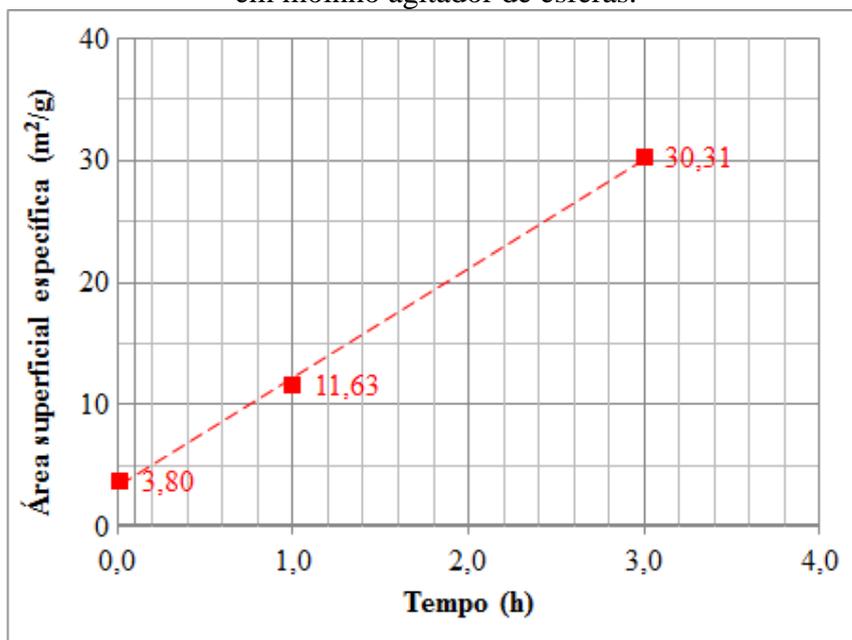
nm e 167 nm para A0, A1 e A3, respectivamente. As amostras de pó foram analisadas pelo método da adsorção de nitrogênio segundo a equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller - 1938). Por meio desta técnica foram obtidas as áreas superficiais específicas de 3,80, 11,63 e 30,31 m^2/g para A0, A1 e A3, respectivamente. A influência da energia específica e do tempo de moagem na área superficial específica foram plotadas na Figura 45 e na Figura 46.

Figura 45 - Área superficial específica das partículas em função da energia específica consumida em moinho agitador de esferas.



Fonte: o Autor.

Figura 46 - Área superficial específica das partículas em função do tempo de moagem em moinho agitador de esferas.



Fonte: o Autor.

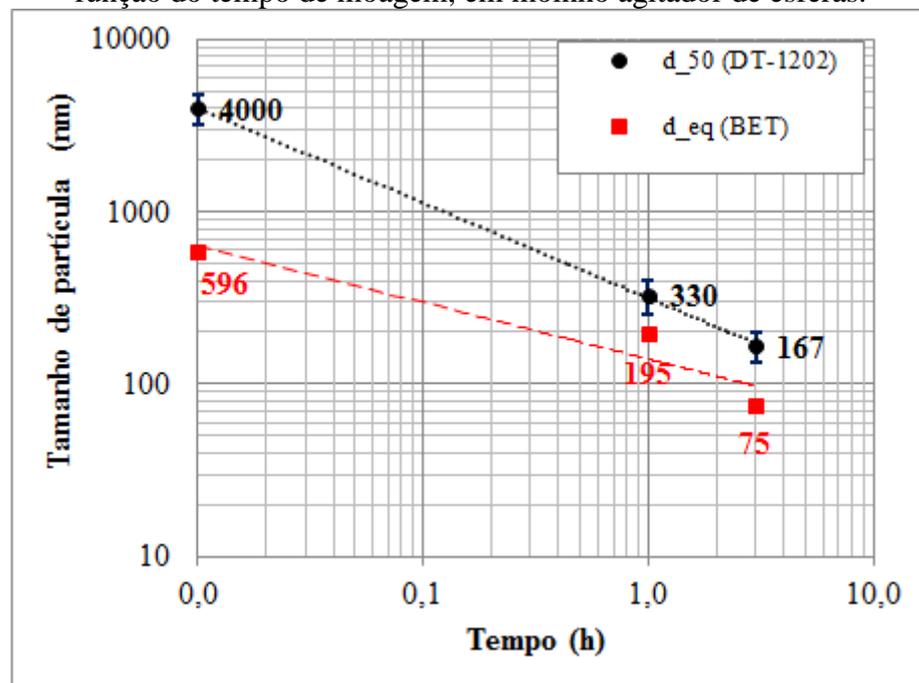
A incerteza de medição da área superficial específica (equipamento BET) é de $\pm 1\%$, e seus valores, em m^2/g , são tão pequenos que não foi possível mostrar as barras de erros.

Pode-se observar, tanto na Figura 45 como na Figura 46, que a variação da área superficial específica é linearmente dependente para a faixa de energia específica e tempo de moagem considerados. Assim sendo, no processo de moagem coloidal (partículas na faixa de $1\ \mu\text{m}$ ou menores), quando representa-se o tamanho de partícula pela sua área superficial específica, esta variável depende linearmente da energia específica.

Com os dados de SSA extraídos da Figura 45 e obtidos pelo método BET, combinados com a densidade da sílica SiO_2 quartzo- α $\rho_p = 2,65\ \text{kg/l} = 2,65 \cdot 10^6\ \text{g/m}^3$ (Anexo A - Tabela 6), obtém-se os respectivos diâmetros equivalentes das amostras A0, A1 e A3. A Figura 47 mostra um comparativo entre os diâmetros obtidos pelo espectrômetro eletroacústico DT-1202 e os diâmetros equivalentes (d_{eq}) obtidos/calculados a partir da área superficial específica SSA (método BET), utilizando a Equação 12.

A incerteza de medição do diâmetro equivalente BET é de $\pm 1\%$, e seus valores, em nm, são tão pequenos que não foi possível mostrar as barras de erros.

Figura 47 - Comparativo entre o tamanho de partícula d_{50} e o diâmetro equivalente (BET), em função do tempo de moagem, em moinho agitador de esferas.



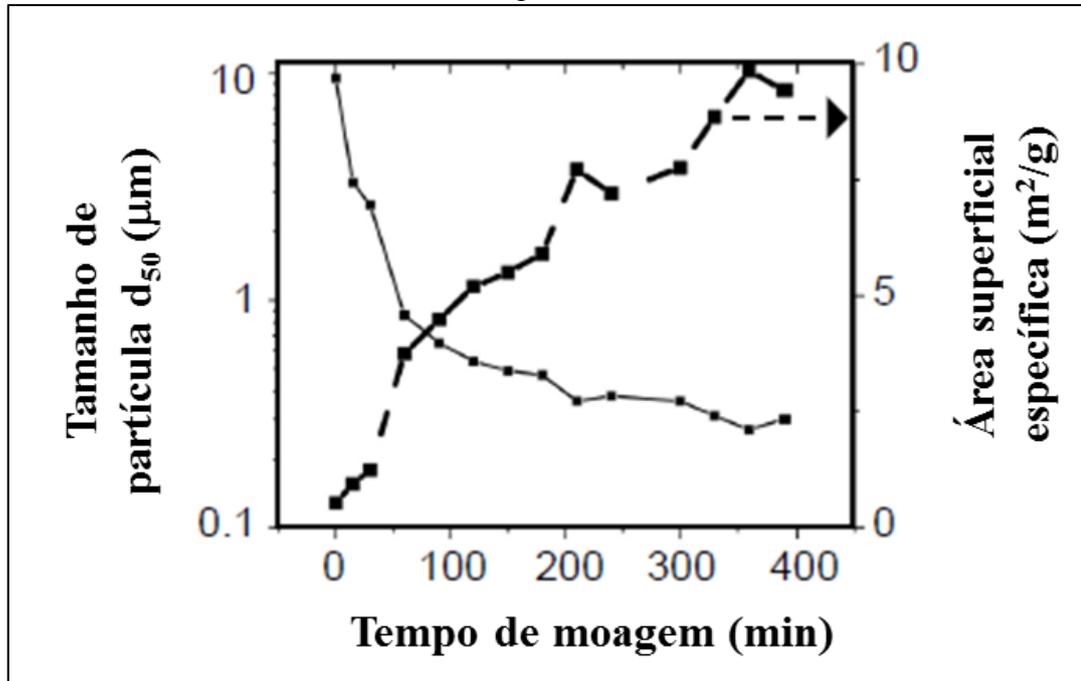
Fonte: o Autor.

Quando se avalia os dados da literatura (MUCSI, 2013), se encontra amostras contendo 94,1% de quartzo, com tamanho de partícula característico (tamanho inicial da

matéria-prima) $x_{50} = 17,46 \mu\text{m}$ que foram moídas em moinho agitador de esferas, com rotor de discos. A área superficial específica da amostra inicial foi calculada pelo *software* da Horiba PSA, utilizando o método *power function*. O valor encontrado pelo *software* foi $S_0 = 1656,9 \text{ cm}^2/\text{g}$ ($0,166 \text{ m}^2/\text{g}$), usando fator de forma $\varphi = 1$. Esses experimentos foram realizados para suspensão com concentração de sólidos de 10% em volume (22,8% em massa), esferas de alumina de diâmetro $D_b = 900 \mu\text{m}$, grau de enchimento de esferas de 80% em volume, velocidade de moagem de 7,0 m/s (1700 rpm), durante 2 horas. O tamanho final obtido foi $x_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ (300 nm). Durante esses experimentos de moagem (MUCSI, 2013), a distribuição de tamanho de partícula do quartzo foi medida pelo analisador de tamanho de partícula por difração *laser* Horiba LA-950V2, em modo úmido. A área superficial específica máxima obtida no presente trabalho (Figura 45 e Figura 46), foi de aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que na literatura (MUCSI, 2013), se encontra o valor máximo de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, a metade, o que bem ilustra o efeito das variáveis de processo no tamanho final possível para partículas da mesma natureza, quer dizer, os resultados diferentes da literatura (comparando com os resultados do presente trabalho) estão associados à diferente densidade da esfera utilizada bem como seu tamanho, e à menor velocidade de moagem usada por Mucsi, 2013. Além disso, a técnica de medição utilizada é diferente.

Também foram encontrados, na literatura, dados de área superficial específica (VELEZ et al., 2011) obtidos na moagem de vidros de aluminossilicatos, em moinho agitador de esferas, com esferas de zircônia de diâmetro $D_b = 1000 \mu\text{m}$, durante 6,67 horas. A distribuição de tamanho de partícula e a área superficial específica dos vidros foi medida pelo analisador de tamanho de partícula por espalhamento *laser* Beckman Coulter LS 13 320. Conforme mostrado na Figura 48, pode-se observar que nos ensaios de moagem desses vidros a área superficial específica foi inferior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e que sua dependência em relação ao tempo não é linear como no presente trabalho.

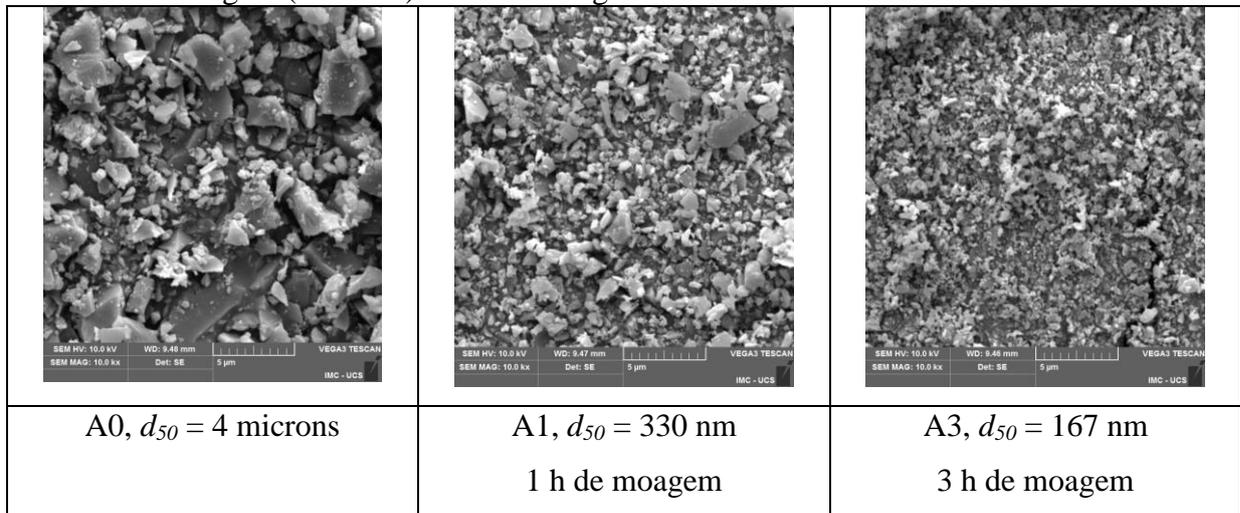
Figura 48 - Tamanho mediano de partículas (d_{50}) e área superficial específica dos vidros aluminossilicatos tipo DY-5, em função do tempo de moagem, em moinho agitador de esferas.



Fonte: adaptado de Velez et al., 2011.

Quando as partículas são muito pequenas, os fenômenos de superfície passam a ser dominantes, conforme já citado anteriormente. Além disso, outro fator a ser considerado é que as partículas reais possuem formas irregulares e o diâmetro equivalente d_{50} passa a ser uma estimativa inadequada para caracterizar o tamanho das partículas e que se possa utilizá-lo para correlacionar com a eficiência de moagem. Nas imagens da Figura 49, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se observar a forma irregular das partículas de quartzo. A forma irregular das partículas interfere no fator de empacotamento do pó, limitando a concentração de sólidos na suspensão, e dificulta a mobilidade das partículas no meio líquido. Na amostra A0 (*as received*) muitas partículas possuem cantos vivos, ao passo que nas amostras A1 e A3 (moídas) predominam formas similares a flocos ou formas mais arredondadas.

Figura 49 - Partículas de sílica fase quartzo- α , antes da moagem (A0 = *as received*) e após moagem (A1 e A3) em moinho agitador de esferas. Aumento 10.000 X.

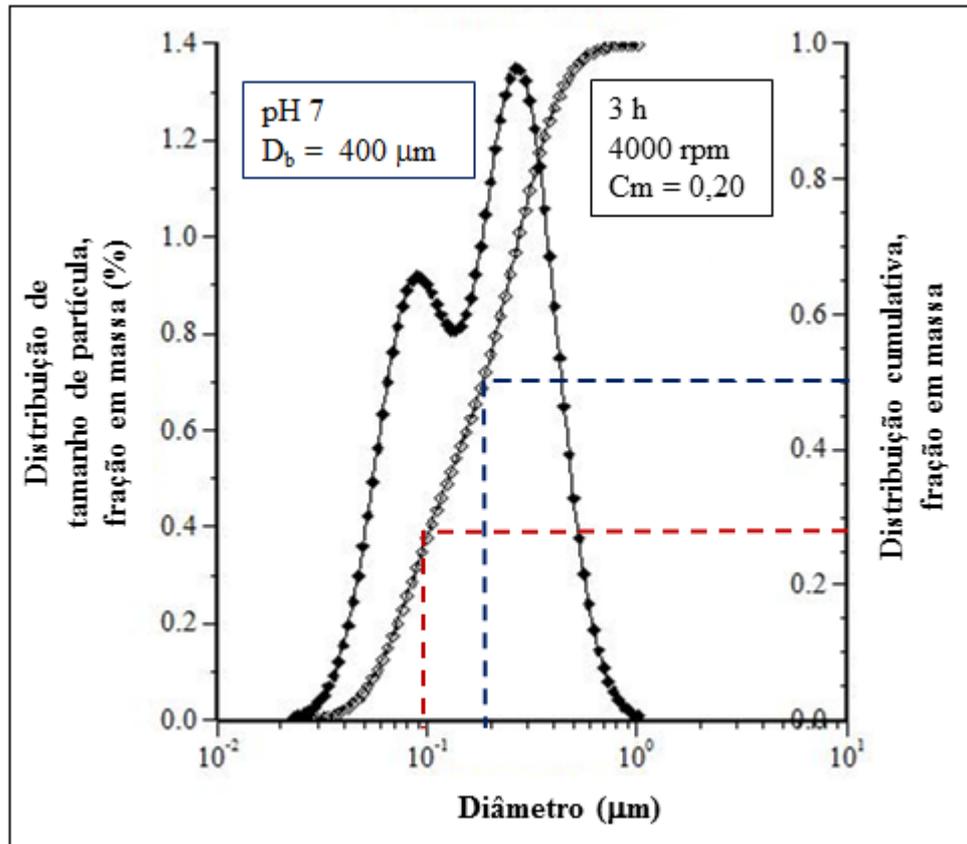


Fonte: o Autor.

A Figura 50 mostra que um dos objetivos deste trabalho, que era obter partículas menores que 100 nm (0,1 μm), também foi atingido. Conforme mostrado na distribuição de tamanho cumulativa do gráfico (Figura 50), após 3 h de moagem, em moinho agitador de esferas, a 4000 rpm ($v_t = 16,8$ m/s), foi obtido um tamanho de partícula $d_{50} = 170 \pm 31$ nm. Entretanto, ao se observar o mesmo gráfico, verifica-se que aproximadamente 30% das partículas, em massa, são menores que 100 nm.

Conforme comparativo da Figura 47 (método eletroacústico *vs.* método BET), o diâmetro esférico equivalente que resulta do ensaio de BET, e que representa as partículas moídas após 3h, é **nanométrico** ($d_{BET} = 75,0 \pm 0,8$ nm).

Figura 50 - Distribuição de tamanho de partícula obtido pelo espectrômetro eletroacústico DT-1202 após 3 h de moagem em moinho agitador de esferas.



Fonte: o Autor.

5 CONCLUSÕES

A moagem ultrafina ou coloidal mostrou-se mais eficiente em moinho agitador de esferas do que em moinho de bolas, sendo o tempo de moagem 60 vezes menor e a energia específica consumida 80 vezes menor para um mesmo $d_{50} = 600$ nm.

Diferentes técnicas de medição de tamanho de partícula mostraram resultados diferentes. Porém foi possível detectar a presença de nanopartículas em todas as medidas (30% no espectrômetro eletroacústico e 50% no método BET).

Através do método BET foi observada, dentro do intervalo de dados obtidos, a dependência linear da área superficial específica (SSA) das partículas tanto em função do tempo de moagem quanto da energia específica consumida, confirmando a preponderância dos fenômenos de superfície na faixa coloidal.

Ao se observar a forma irregular das partículas no MEV, pode-se afirmar que o diâmetro d_{50} como estimativa para o tamanho da partícula não é o mais apropriado para caracterizar o sistema moído sem levar em consideração o fator de forma das partículas.

Pelo método BET foram obtidas partículas menores do que pelo método eletroacústico. Também foram obtidos valores de área superficial específica para sílica maiores do que os valores encontrados na literatura.

As tecnologias de medição do tamanho de partícula têm limitações que precisam ser entendidas e consideradas nas análises, principalmente no que se refere a nanopartículas. Em alguns casos, dependendo das faixas de tamanho, tais técnicas são complementares entre si.

A escolha do diâmetro ótimo de esfera de 400 μm resultou em uma redução de 33% nos custos energéticos, quando comparados com o custo energético gerado pela esfera de diâmetro = 1300 μm , sendo esta última a esfera que resultou em maior custo energético.

A escolha da velocidade ótima de 4000 rpm ($v_t = 16,8$ m/s) resultou em uma redução de 34% no tempo de moagem, com conseqüente aumento de pelo menos 33% na produção diária de pó.

O controle do pH da suspensão (estabilidade eletrostática) resultou em forças repulsivas em pH 9. Essas forças repulsivas evitaram não só a aglomeração do pó como também evitaram sua adsorção na superfície das esferas, o que aumentou a eficiência da moagem em aproximadamente de 18%.

Os ganhos de eficiência obtidos com o controle das variáveis principais de moagem foram bastante expressivos quando foram utilizados os parâmetros ótimos.

O presente trabalho abre ou reabre a discussão sobre a eficiência energética, busca de menores custos e menor tempo de moagem, com mais ênfase do que os artigos ora existentes, os quais aparentemente estão mais focados na busca do tamanho mínimo de partícula. É importante ressaltar que o tamanho mais econômico de partícula não é, necessariamente, o cristalito (tamanho mínimo possível de partícula ou limite verdadeiro de moagem).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas variáveis podem ser exploradas em trabalhos futuros:

- Verificar a influência da concentração de sólidos das suspensões e do grau de enchimento na câmara do moinho pelas esferas (% em volume), o que permitirá a identificação da condição de moagem de maior eficiência energética da moagem.

- Avaliar o efeito da moagem por mais tempo, com esferas menores, na busca de novos limites aparentes de moagem, fazendo-se o controle da estabilização da suspensão, quando necessário, até obter-se o limite verdadeiro de moagem (cristalito).

- Com uma maior quantidade de ensaios e adicionando/intercalando outras rotações, diferentes das que foram utilizadas neste trabalho, e com maior tempo de moagem, pode-se obter mais pontos experimentais que contribuiriam para se traçar curvas de nível isoenergéticas para diferentes energias específicas. Com isso poderia-se obter valores mínimos de tamanho de partícula para cada curva de nível (isocurvas), e se encontraria pelo método matemático do gradiente, um caminho ótimo para a *stress energy*, conduzindo ao ajuste fino da velocidade de moagem ótima.

REFERÊNCIAS

- [GRINDING MILL ?] [sic]. **History of Ball Mill**. 2010. Disponível em: <<http://www.sooperarticles.com/business-articles/productivity-articles/history-ball-mill-131449.html>>. Acesso em: 22 jun. 2017.
- AZEVEDO, M. **Tintas: Os velhos moinhos trocam as bolas pelos contínuos**. 2004. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/pquimica/27347/tintas-os-velhos-moinhos-trocam-bolas-pelos-continuos/2/>>. *Page 2*. Acesso em: 27 nov. 2015.
- BECKER, M.; KWADE, A.; SCHWEDES, J. Stress intensity in stirred media mills and its effect on specific energy requirement. **International Journal of Mineral Processing**, v. 61, n. 3, p. 189–208, 2001.
- BECKER, M.; SCHWEDES, J. Comminution of ceramics in stirred media mills and wear of grinding beads1. **Powder Technology**, v. 105, n. 1–3, p. 374–381, 1999.
- BREITUNG-FAES, S. Estimation of product relating energy of wet operated stirred media mills in terms of process transfer to other mill geometries and sizes. **Minerals Engineering**, v. 103–104, p. 33–42, 2017.
- BREITUNG-FAES, S.; KWADE, A. Nano particle production in high-power-density mills. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, n. 4, p. 390–394, 2008a.
- BREITUNG-FAES, S.; KWADE, A. Nanoparticle-Production in stirred media mills. **Institute for Particle Technology (IPAT), Technical University of Braunschweig, Germany**, p. 1–13, 2008b.
- BREITUNG-FAES, S.; KWADE, A. Prediction of energy effective grinding conditions. **Minerals Engineering**, v. 43–44, p. 36–43, 2013.
- FADHEL, H. B.; FRANCES, C. Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill. **Powder Technology**, v. 119, n. 2–3, p. 257–268, 2001.
- HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill. **Powder Technology**, v. 161, n. 1, p. 10–21, 2006.
- HENNART, S. L. A. et al. Characterization and modeling of a sub-micron milling process limited by agglomeration phenomena. **Chemical Engineering Science**, v. 71, p. 484–495, 2012.
- JANKOVIC, A. Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 4, p. 337–345, 2003.
- JOOST, B.; SCHWEDES, J. Comminution of white fused alumina and wear of grinding beads in stirred media mills. **Ceramic Forum International**, v. 73, n. 6–8, p. 368–371, 432–434, 1996.

KNIEKE, C. et al. Nanoparticle production with stirred-media mills: Opportunities and limits. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 9, p. 1401–1411, 2010.

KNIEKE, C.; SOMMER, M.; PEUKERT, W. Identifying the apparent and true grinding limit. **Powder Technology**, v. 195, n. 1, p. 25–30, 2009.

KRUMPFER, J. W. et al. REVIEW Make it nano-Keep it nano. **Nano Today**, v. 8, n. 4, p. 417 – 438, 2013.

KUMAR, A. **Grinding Mills**. Set. 2015. Disponível em: <<http://technology.infomine.com/reviews/grindingmills>>. Acesso em: 29 maio. 2017.

KWADE, A. Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number. **Powder Technology**, v. 105, p. 382–388, 1999.

KWADE, A. A stressing model for the description and optimization of grinding processes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 26, n. 2, p. 199–205, 2003.

KWADE, A.; BLECHER, L.; SCHWEDES, J. Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 2: Stress intensity and its effect on comminution. **Powder Technology**, v. 86, p. 69–76, 1996.

KWADE, A.; SCHWEDES, J. Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills. **Powder Technology**, v. 122, n. 2, p. 109–121, 2002.

KWADE, A.; SCHWEDES, J. Chapter 6 Wet grinding in stirred media mills. **Handbook of Powder Technology**, v. 12, p. 251–382, 2007.

LIMA, A. B. DE. **O processo produtivo do cimento portland**. 38 p. Monografia de Especialização, (Engenharia de Recursos Minerais) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

LIN, K.-W. et al. Sub-20nm node photomask cleaning enhanced by controlling zeta potential. **Newsroom**, p. 1–3, 2012.

MCLAUGHLIN, J. R. Bead size and mill efficiency - Producing inorganic nanoparticles by milling with ultrafine ceramic beads. **Ceramic Industry**, p. 34–40, dez. 1999.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994.

MENDE, S. et al. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. **Powder Technology**, v. 132, p. 64–73, 2003.

MENDE, S. et al. Production of sub-micron particles by wet comminution in stirred media mills. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 16, p. 5223–5226, 2004.

MENDE, S. et al. Nanomilling in stirred media mills. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 16, p. 4557–4565, 2005.

METALICA, P. **Britadores e moinhos**. [2010?]. Disponível em: <<http://www.metalica.com.br/artigos-tecnicos/britadores-e-moinhos>>. Acesso em: 11 out. 2017.

MUCSI, G. Grindability of quartz in stirred media mill. **Particulate Science And Technology**, v. 31, n. 4, p. 399–406, 2013.

MÜLLER, F. et al. Dispersing nanoparticles in liquids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, p. S31–S41, 2004.

MULTIESFERAS. **Tipos de moinhos**. Jun. 2017. Disponível em: <<http://multiesferas.com.br/tipos-de-moinhos/>>. Acesso em: 11 out. 2017.

MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered α - Al_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 1919–1928, 1997.

NANDI, V. S.; MONTEDO, O. R. K. Otimização do Processo de Moagem de Engobes Cerâmicos para Produção de Revestimento. **Cerâmica Industrial**, v. 14 (4), p. 24–28, jul. 2009.

NETZSCH. **Grinding & Dispersing**. SELB - DEG&D - NETZSCH-BEADS/ 16 - POR, 2016.

OHENOJA, K. **Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO_3 and TiO_2** . 86 p. Doktoral Thesis, (Faculty of Technology) - University of Oulu, Finland, 2014.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York, US: Wiley, J., 1995.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6 (2), p. 7–11, abr. 2001.

SEGURA, R. M. **Estudio y preparación de barbotinas de cerámicas técnicas avanzadas oxídicas mediante el molino de atrición**. 105 p. Proyecto Final de Carrera, (Enginyeria de Materials) - Universidad Autónoma de Barcelona, Espanha, 2007.

STENGER, F. et al. The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the submicron size range in stirred media mills. **Powder Technology**, v. 156, p. 103 – 110, 2005.

TED PELLA, INC. **Microscopy Products for Science and Industry**. 2015. Disponível em: <https://www.tedpella.com/company_html/hardness.htm>. Acesso em: 2 dez. 2015.

TIPOS DE. **Tipos de moinhos usados na indústria**. Abr. 2011. Disponível em: <<http://www.trabalhosfeitos.com/ensaios/Tipos-De-Moinhos-Usados-Na-Industria/17299.html>>. Acesso em: 11 out. 2017.

ULLAH, M.; ALI, M. E.; HAMID, S. B. A. Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructure - a review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 37, p. 1–14, 2014.

VELEZ, M. et al. Processing of Yttrium Aluminosilicate (YAS) Glasses for Dental Composites. **Cerâmica**, v. 57, p. 1–9, 2011.

WANG, Y.; FORSSBERG, E. Enhancement of energy efficiency for mechanical production of fine and ultra-fine particles in comminution. **China Particuology**, v. 5, n. 3, p. 193–201, 2007.

ANEXO A – TABELAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 – Número de fragmentos gerados a partir de uma partícula esférica de 1mm de diâmetro.

Tamanho dos fragmentos	10 μm	1 μm	100 nm	10 nm
Número de fragmentos	10^6 (1 milhão)	10^9 (1 bilhão)	10^{12} (1 trilhão)	10^{15}

Fonte: adaptado de Kwade; Schwedes, 2007.

Tabela 2 - Valores de dureza Vickers de alguns materiais.

	Alumina	Óxido de zinco	Carbeto de silício	Sílica	Nitreto de silício
HV ₁₀ (GPa)	17	13	21	6	15

Fonte: adaptado de Breitung-Faes, 2013.

Tabela 3 - Valores de custo do material e densidade alcançada na sinterização.

Material (alumina)	Custo	Densidade do sinterizado
CT-3000-SG (Almantis) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99,8% de pureza ; $d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$; $d_{90} = 2,5 \mu\text{m}$	3,01 €/kg	3,93 g/cm ³ [98,6% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$] Tempo de sinterização: 2 h Temperatura de sinterização: 1575 °C
APA 0,5 (Sasol) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99,96% de pureza $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,5 \mu\text{m}$	19,30 €/kg	3,96 g/cm ³ [99,3% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$] Tempo de sinterização: 2 h Temperatura de sinterização: 1510 °C
Processado no moinho 2,67 h CT-3000-SG $d_{50} = 0,556 \mu\text{m}$ até 0,185 μm	11,00 €/kg	3,97 g/cm ³ [99,6% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$]

Fonte: adaptado de Segura, 2007.

Tabela 4 - Comparativo de valores de densidade e dureza de alguns materiais para esferas de moagem.

ESFERAS	Densidade ρ [kg/l]	Dureza [Mohs]
Diamante	3,5	10
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,98	8
Zircônia	3,9	7
Zircônia + Ítria	6,0	9
Vidros	2,5 - 2,9	7
Aço	7,85	5 - 8,5

Fonte: adaptado de Ted Pella, 2015.

Tabela 5 - Comparativo de valores de dureza de alguns materiais.

MATERIAL	DUREZA	
	Escala KNOOP	Escala MOHS
Diamante	7000	10
Zircônia (ZrO ₂)	1160	7
Aço	-	5 – 8,5
Alumina (Al ₂ O ₃)	2100	8
Calcita (CaCO ₃)	135	3
Sílica (SiO ₂)	820	7

Fonte: adaptado de Ted Pella, 2015.

Tabela 6 - Comparativo de valores de densidade e dureza de alguns produtos.

Matéria-prima	Densidade ρ [kg/l]	Dureza [Mohs]
Diamante	3,5	10
α-Al₂O₃ 99,6%	3,97	8
CaCO₃	2,7	3
SiO₂ (quartzo-α)	2,65	7
Vidros YAS	2,55	7
TiO₂ (Rutilo)	3,9	5,5
Engobes Cerâmicos	1,85	6
Feldspato	2,65	6

Fonte: adaptado de Ted Pella, 2015.

APÊNDICE A – TABELAS DE RESULTADOS

Tabela 7 - Comparativo de custos de energia de moagem moinho de bolas vs. moinho agitador de esferas.

Equipamento	Potência [kW]	Tempo de moagem Δt [h]	Energia específica [kJ/kg]	Energia específica [kW.h/kg]	Custo unit. Energia [R\$/kW.h]	Custo Energia [R\$/kg]
Moinho de bolas	0,324	60	200000	55,6	0,50	27,78
Moinho agitador de esferas	0,7	1	2500	0,7	0,50	0,35

Fonte: o Autor.

Tabela 8 - Comparativo de custos de energia de moagem para diferentes diâmetros de esferas, em moinho agitador de esferas.

Diâmetro das esferas	Tempo de moagem Δt [h]	Energia específica [kJ/kg]	Energia específica [kW.h/kg]	Custo unit. Energia [R\$/kW.h]	Custo Energia [R\$/kg]
400 μm	5,20	20000	5,6	0,50	2,78
800 μm	5,50	21600	6,0	0,50	3,00
200 μm	5,70	22000	6,1	0,50	3,06
1300 μm	7,77	30000	8,3	0,50	4,17

Fonte: o Autor.

Tabela 9 - Comparativo de custos de energia de moagem para diferentes velocidades de moagem, em moinho agitador de esferas.

Veloc. de moagem [rpm]	Diâmetro das esferas	Tam. partícula d_{50}	Potência [kW]	Tempo de moagem Δt [h]	Energia específica [kJ/kg]	Energia específica [kW.h/kg]	Custo unit. Energia [R\$/kW.h]	Custo Energia [R\$/kg]
2000	400 μm	300 nm	0,75	5,20	20000	5,60	0,50	2,78
3000	400 μm	300 nm	1,80	1,52	14100	3,92	0,50	1,96
4000	400 μm	300 nm	2,75	1,00	14200	3,94	0,50	1,97
2000	400 μm	150 nm	0,75	26,00	100000	27,8	0,50	13,89
3000	400 μm	150 nm	1,80	4,60	42300	11,75	0,50	5,88
4000	400 μm	150 nm	2,75	3,00	43000	11,94	0,50	5,97

Fonte: o Autor.